ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

BAND 151

MIT 130 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1930 • AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Inhalt.

Seite

Elisabeth Wünnenberg, Werner Fischer und *Adolf Sapper*, Über Molekular- und Atomvolumina. 24. Technische Erfahrungen bei volumetrischen Messungen von Tieftemperaturdichten. (Mitgeteilt von WILHELM BILTZ.) (Eingegangen am 19. 7. 30) 1

Wilhelm Biltz, Werner Fischer und *Elisabeth Wünnenberg*, Über Molekular- und Atomvolumina. 25. Über die Raumbeanspruchung kristallisierter organischer Stoffe bei tiefen Temperaturen. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 19. 7. 30) 13

Werner Fischer und *Alfred Lemke*, Über Molekular- und Atomvolumina. 26. Die Molekularvolumina einiger Silber- und Kaliumsalze von einbasischen Fettsäuren. (Eingegangen am 19. 7. 30) 56

Elisabeth Wünnenberg, Werner Fischer und *Wilhelm Biltz*, Über Molekular- und Atomvolumina. 27. Über Raumbeanspruchung einiger Cellulosepräparate und Gasaufnahmevermögen von Acetylcellulose. (Eingegangen am 19. 7. 30) 65

Li Klemm und *Wilhelm Klemm*, Über Molekular- und Atomvolumina. 28. Die Molekularvolumina von einigen substituierten Benzoesäuren. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 19. 7. 30) 71

Friedrich L. Hahn und *Rudolf Klockmann*, Die höheren Dissoziationsstufen der Phosphorsäure und der Borsäure. (Eingegangen am 12. 9. 30) . . . 80

S. Wassiljew und *A. Frumkin*, Über den Zusammenhang zwischen der Gasbeladung und der Adsorption von Elektrolyten durch aktivierte Kohle. V. Über die Vergiftung von Platin in platinierter Kohle. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 7. 8. 30) 87

R. Bruns und *Marie Wanjan*, Die Inversion von Saccharose durch wasserstoffgesättigte platinierte Kohle. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 7. 8. 30) 97

A. Thiel, Über Korrosionserscheinungen. 17. Mitteilung: M. STRAUMANIS' Versuch einer Erklärung des Differenzeffekts. (Eingegangen am 3. 9. 30) . . 103

H. v. Wartenberg und *G. Krause*, Die Hydrierungswärme von Äthylen. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 29. 9. 30) 105

H. v. Wartenberg und *H. Werth*, Die Bildungswärme von Kupferchlorür- und -chlorid. (Eingegangen am 29. 9. 30) 109

Albert Wassermann, Hydratationswärme und Energieinhalt der cis- und trans-Cyclohexan-1, 2-dicarbonsäure und der primären Ionen. (Eingegangen am 23. 9. 30) 113

J. J. Bikerman, Eine Hypothese betreffend den Quellungsdruck. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 3. 9. 30) 120

N. A. Puschin und *T. Pinter*, Die Viscosität der Mischungen von Äthylacetat mit Piperidin. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 11. 9. 30) . . . 125

Bücherschau.

W. WIEN und F. HARMS, Handbuch der Experimentalphysik. Band 24: Allgemeine Physik der Röntgenstrahlen von FRITZ KIRCHNER 138

Von den Kohlen und Mineralölen. Ein Jahrbuch für Chemie und Technik der Brennstoffe und Mineralöle. Zweiter Band 139

H. BECHHOLD, Die Kolloide in Biologie und Medizin 139

S. VALENTINER, Physikalische Probleme im Aufbereitungswesen des Bergbaues 140

C. L. MANTELL, Tin, its Mining, Production, Technology and Applications 140

FRITZ ARNDT, Kurzes chemisches Praktikum für Mediziner und Landwirte 140

E. RABINOWITSCH und E. THILO, Periodisches System, Geschichte und Theorie 141

J. SCHMIDT, Jahrbuch der organischen Chemie. XIII. Jahrg. Die Forschungsergebnisse und Fortschritte im Jahre 1926 142

Eingegangene Bücher 143

Druckfehlerberichtigung 144

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

J. A. Christiansen und *John R. Huffman*, Über eine Reaktion zwischen Methanol- und Wasserdampf als Beispiel einer heterogenen Katalyse. (Mit 15 Figuren im Text.) (Eingegangen am 22. 9. 30.)

D. Talmud, S. Suchowolskaja und *N. Lubman*, Die Festigkeit der Adsorptionsschichten. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 22. 9. 30.)

Gerhard Walpert, Über die Auflösung von Metallen in Säuren. (Eingegangen am 6. 10. 30.)

Adolph J. Rabinowitsch und *V. A. Kargin*, Auflösung der Kolloidteilchen bei Verdünnung der Sole. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 9. 10. 30.)

Fr. Hein und *H. Schramm*, Neue Untersuchungen über Alkalialkyle. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 10. 30.)

Inhalt von Band 151.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben im Oktober 1930.

Seite

Elisabeth Wünnenberg, Werner Fischer und *Adolf Sapper*, Über Molekular- und Atomvolumina. 24. Technische Erfahrungen bei volumetrischen Messungen von Tieftemperaturdichten. (Mitgeteilt von WILHELM BILTZ) . 1

Wilhelm Biltz, Werner Fischer und *Elisabeth Wünnenberg*, Über Molekular- und Atomvolumina. 25. Über die Raumbeanspruchung kristallisierter organischer Stoffe bei tiefen Temperaturen. (Mit 4 Figuren im Text) 13

Werner Fischer und *Alfred Lemke*, Über Molekular- und Atomvolumina. 26. Die Molekularvolumina einiger Silber- und Kaliumsalze von einbasischen Fettsäuren 56

Elisabeth Wünnenberg, Werner Fischer und *Wilhelm Biltz*, Über Molekular- und Atomvolumina. 27. Über Raumbeanspruchung einiger Cellulosepräparate und Gasaufnahmevermögen von Acetylcellulose 65

Li Klemm und *Wilhelm Klemm*, Über Molekular- und Atomvolumina. 28. Die Molekularvolumina von einigen substituierten Benzoesäuren. (Mit 2 Figuren im Text) 71

Friedrich L. Hahn und *Rudolf Klockmann*, Die höheren Dissoziationsstufen der Phosphorsäure und der Borsäure 80

S. Wassiljew und *A. Frumkin*, Über den Zusammenhang zwischen der Gasbeladung und der Adsorption von Elektrolyten durch aktivierte Kohle. V. Über die Vergiftung von Platin in platinierter Kohle. (Mit 1 Figur im Text) 87

R. Bruns und *Marie Wanjan*, Die Inversion von Saccharose durch wasserstoffgesättigte platinierte Kohle. (Mit 1 Figur im Text) 97

A. Thiel, Über Korrosionserscheinungen. 17. Mitteilung: M. STRAUMANIS' Versuch einer Erklärung des Differenzeffekts 103

H. v. Wartenberg und *G. Krause*, Die Hydrierungswärme von Äthylen. (Mit 1 Figur im Text) 105

H. v. Wartenberg und *H. Werth*, Die Bildungswärme von Kupferchlorür und -chlorid 109

Albert Wassermann, Hydratationswärme und Energieinhalt der cis- und trans-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure und der primären Ionen 113

J. J. Bikerman, Eine Hypothese betreffend den Quellungsdruck. (Mit 1 Figur im Text) 129

N. A. Puschin und *T. Pinter*, Die Viscosität der Mischungen von Äthylacetat mit Piperidin. (Mit 1 Figur im Text) 135

Bücherschau.

W. WIEN und F. HARMS, Handbuch der Experimentalphysik. Band 24: Allgemeine Physik der Röntgenstrahlen von FRITZ KIRCHNER 138

Von den Kohlen und Mineralölen. Ein Jahrbuch für Chemie und Technik der Brennstoffe und Mineralöle. Zweiter Band 139

H. BECHHOLD, Die Kolloide in Biologie und Medizin 139

S. VALENTINER, Physikalische Probleme im Aufbereitungswesen des Bergbaues 140

C. L. MANTELL, Tin, its Mining, Production, Technology and Applications 140

FRITZ ARNDT, Kurzes chemisches Praktikum für Mediziner und Landwirte 140

E. RABINOWITSCH und E. THILO, Periodisches System, Geschichte und Theorie 141

J. SCHMIDT, Jahrbuch der organischen Chemie. XIII. Jahrg. Die Forschungsergebnisse und Fortschritte im Jahre 1926 142

Eingegangene Bücher 143

Druckfehlerberichtigung 144

Heft 3 und 4.

Ausgegeben im November 1930.

Seite

J. R. Katz, J. C. Derksen, C. A. Kramers, Kurt Hess und *Carl Trogus*, Abhandlungen über die Struktur des Celluloids und über die Gelatiniermittel der Nitrocellulose als Quellungsmittel. II. Röntgenspektrogramme von Camphercelluloids mit verschiedenem Gehalt an Campher. (Mit 11 Figuren im Text) 145

J. R. Katz, J. C. Derksen, Kurt Hess und *Carl Trogus*, Abhandlungen über die Struktur des Celluloids und über die Gelatiniermittel der Nitrocellulose als Quellungsmittel. III. Celluloids, welche andere cyclische Ketone als Campher als Gelatiniermittel enthalten. (Mit 4 Figuren im Text) 163

J. R. Katz, J. C. Derksen, Kurt Hess und *Carl Trogus*, Abhandlungen zur Struktur des Celluloids und über die Gelatiniermittel der Nitrocellulose als Quellungsmittel. IV. Säureamide und Ester als Gelatiniermittel. (Mit 8 Figuren im Text) 172

H. Gerding, Elektrochemische Untersuchungen an Aluminium und Legierungen von Aluminium mit Quecksilber. (Mit 4 Figuren im Text) 190

Gerhard Walpert, Über die Auflösung von Metallen in Säuren 219

Fr. Hein und *H. Schramm*, Neue Untersuchungen über Alkalialkyle. (Mit 6 Figuren im Text) 234

N. A. Puschin und *I. I. Rikovski*, Existiert auf den Schmelzdiagrammen binärer Systeme ein mittlerer horizontaler Teil zwischen zwei eutektischen Punkten? (Mit 4 Figuren im Text). 257

J. A. Christiansen und *John R. Huffman*, Über eine Reaktion zwischen Methanol und Wasserdampf als Beispiel einer heterogenen Katalyse. (Mit 15 Figuren im Text) 269

Bücherschau.

W. Heisenberg, Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie 303

M. Haissinsky, L'Atomistica moderna e la Chimica 303

B. K. Johnson, Lecture Experiments in Optics 304

L. Pauling und S. Goudsmit, The Structure of Line Spectra 304

Clemens Schaefer und Frank Matossi, Das ultrarote Spektrum. Band X der Sammlung Struktur der Materie 305

E. Gehrke, Canalstrahlen von E. Goldstein. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 231 306

Wien und Harms, Handbuch der Experimentalphysik. Band X: Elektrostatik von G. Hoffmann; Hochspannungstechnik von W. O. Schumann 307

J. W. Williams, Molekulare Dipolmomente und ihre Bedeutung für die chemische Forschung. Fortschritte der Chemie, Physik und physikalische Chemie 308

Walter Block, Messen und Wägen. Ein Lehr- und Handbuch insbesondere für Chemiker . . . 308

J. Eggert und E. Schiebold, Die Röntgentechnik in der Materialprüfung 309

C. J. West and D. Berolzheimer, Bibliography of Bibliographies on Chemistry and Chemical Technology. First Supplement 1924—1928 309

Deutsche Chemische Gesellschaft, Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. . . 309

W. Strecker, Einführung in die anorganische Chemie 311

A. Smith, Einführung in die allgemeine und anorganische Chemie. 6. Aufl. 311

W. Eitel, Physikalische Chemie der Silikate 312

W. L. Bragg, The Structure of Silicates 313

C. Doelter und H. Leitmeier, Handbuch der Mineralchemie. Band IV, Lieferung 18 und 19 . . 314

G. Stadnikoff, Neuere Torfchemie 314

Mona Spiegel-Adolf, Die Globuline. Handbuch der Kolloidwissenschaft. Band IV 315

I. Plotnikow, Photochemische Arbeitsmethoden im Dienste der Biologie. (Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden) 316

K. Memmler, Handbuch der Kautschukwissenschaft 317

M. Dolch, Betriebsmittelkunde für Chemiker 318

C. Walther, Schmiermittel. Technische Fortschrittsberichte 318

Eingegangene Bücher 320

Heft 5 und 6.

Ausgegeben im Dezember 1930.

Seite

F. Foerster und *F. Böttcher*, Über die elektrolytische Reduktion saurer Vanadinlösungen. (Mit 34 Figuren im Text) 321

D. Talmud, *S. Suchowolskaja* und *N. Lubman*, Die Festigkeit der Adsorptionsschichten. (Mit 5 Figuren im Text) 401

Eduard Hertel und *Kurt Schneider*, Der Einfluss der Stärke aromatischer Amine auf ihre Reaktionsweisen. (Mit 4 Figuren im Text) 413

St. v. Náray-Szabó, Über Stärkearten und die Konstitution der Stärke 420

K. Andress und *L. Reinhardt*, Die Quellung von Cellulose in Perchlorsäure. (Mit 3 Figuren im Text) 425

G. Karagunis, *A. Hawkinson* und *G. Damköhler*, Zur Individualität der osmotischen Koeffizienten bei Alkalihalogeniden. (Mit 19 Figuren im Text) 433

Bücherschau.

R. Marc und H. Jung, Die physikalische Chemie in ihrer Anwendung auf Probleme der Mineralogie, Petrographie und Geologie. 2. Auflage der Vorlesungen über die chemische Gleichgewichtslehre 467

Wien und Harms, Handbuch der Experimentalphysik. Bd. XIII, Teil 3: Seeliger-Mierdel, Selbständige Entladungen in Gasen 468

A. E. Ruark and H. C. Urey, Atoms, Molecules and Quanta 469

E. Brüche, Freie Elektronen als Sonden des Baues der Molekeln (Kenntnis von Wirkungsquerschnitt und Molekelbau. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. VIII 470

P. A. M. Dirac, Die Prinzipien der Quantenmechanik 470

Julius Schmidt, Jahrbuch der organischen Chemie. XV. Jahrgang. Die Forschungsergebnisse und Fortschritte im Jahre 1928 471

J. Barton Hoag, Elektron Physics 472

g
H
p
S

W
T
T
r
d
W
v
l
a
i
Z
C
s
z
g
g

s
a
r
'I
r
I

Über Molekular- und Atomvolumina. 24[1]).

Technische Erfahrungen bei volumetrischen Messungen von Tieftemperaturdichten.

Von

Elisabeth Wünnenberg, Werner Fischer und **Adolf Sapper.**

Mitgeteilt von **Wilhelm Biltz.**

(Eingegangen am 19. 7. 30.)

Es werden Erfahrungen mit der volumenometrischen Versuchsanordnung mitgeteilt, die sich im einzelnen auf das Gerät, die Temperatur, das Füllgas und die Handhabung der Substanz beziehen. Ausführlicher werden die durch die Kompressibilität des Füllgases bedingte Korrektur und das Aufnahmevermögen der Substanzen für Gase besprochen.

In den letzten Jahren haben wir uns in Hannover mit Messungen von Dichten kristallisierter Stoffe bis zu der uns erreichbaren unteren Temperaturgrenze von $-195°$ beschäftigt. Stoffe, die bei dieser Temperatur einen Dampfdruck $> 0\cdot1$ mm besitzen, konnten hier nicht gemessen werden. Über Messungen an solchen Stoffen, die für die Fragestellung[2]) besonders bedeutsam erschienen, hat soeben Herr W. Heuse berichtet[3]), der als Kältebad siedenden Wasserstoff verwendete. Bei den hannoverschen Messungen schloss man sich der bewährten volumetrischen Versuchsanordnung[4]) in der Ausführung an, wie sie A. Henglein[5]) beschrieben hat. Unsere Ergebnisse sollen in einigen nach Stoffklassen geordneten Veröffentlichungen in dieser Zeitschrift und in der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie mitgeteilt werden. Um dabei Wiederholungen zu vermeiden, scheint es ratsam, die technischen Einzelheiten im nachstehenden zusammengefasst zu behandeln. Hierbei wird auf die von Henglein gegebene Versuchsbeschreibung und Figur (loc. cit. S. 100) Bezug genommen[6]).

---

1) Abhandlung 23. W. Biltz und A. Sapper, Z. anorg. Ch. **186**, 387. 1930.
2) W. Biltz, Nachr. Götting. Ges. 16. Juli 1926. Lieb. Ann. **453**, 259. 1927.
3) W. Heuse, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 266. 1930. 4) Vgl. Fr. Kohlrausch, Praktische Physik, 14. Aufl., 1923, S. 86. 5) A. Henglein, Z. physikal. Ch. **115**, 99. 1925. 6) Die Arbeiten von Holborn und Otto, durch die eine Korrektur der mit Wasserstoff als Sperrgas gemessenen Tieftemperaturdichten ermöglicht wird, waren zur Zeit der Hengleinschen Veröffentlichung noch nicht be-

1. Apparatives.

Zur Nulleinstellung des Quecksilbermanometers diente eine Marke oder ein elektrischer Kontakt, wie ihn früher HENGLEIN[1]) vorgeschlagen, bei der späteren Ausführung aber nicht beibehalten hatte. Die elektrische Indizierung der Nulleinstellung bewährte sich bei uns am besten. Dazu wird ein sehr dünner Platindraht in das Manometerrohr so eingeschmolzen, dass die Spitze sich in der Mitte des Rohres befindet; das andere Ende des Drahtes taucht in einen aussen an das Manometerrohr angeschmolzenen Quecksilbernapf. Zwischen dieser Kontaktstelle und einem entsprechend an einer tieferen Stelle des Manometers eingeschmolzenen Platindraht wird ein Strom angelegt, dessen Spannung auf etwa 4 Millivolt reduziert ist, damit kein Schliessungsfunken auftreten kann. Der Stromschluss wird mit einem einfachen Dosengalvanometer angezeigt. Vor jeder Ablesung wird das Manometer mit einem elektrischen Hammer geklopft. Die Einstellgenauigkeit des Kontakts ging bis zu 0·02 mm. Meist begnügte man sich mit einer Ablesegenauigkeit der Drucke von 0·05 mm. Die höchste Genauigkeit der elektrischen Einstellung liess sich dann nicht immer voll ausnutzen, wenn Störungen durch Erschütterungen und durch Schwankungen des auf der Quecksilberoberfläche der Nivellierbirne lastenden Luftdruckes vorkamen. An der Abzweigstelle zur Nivellierbirne war der Vorsicht halber im Manometerrohr eine Luftfalle vorgesehen, die etwa beim Heben und Senken der Birne eintretende Aussenluft sammelte. Ein besonderer Wärmeschutz für das Quecksilber erwies sich als überflüssig, weil die Zimmertemperatur immer hinreichend konstant war. Der Korrekturfaktor für die Umrechnung der Quecksilberhöhen auf 0° hebt sich dann aus der Formel zur volumetrischen Berechnung heraus.

Zum Ablesen bediente man sich zunächst einer Fernablesung mittels Kathetometers; später benutzte man mit demselben Erfolg und bequemer eine in Millimeter geteilte Spiegelglasskala, die mit einem Fernrohr mit Okularteilung abgelesen wurde; bei Beobachtung aus 80 cm Entfernung entsprach ein Teil der Okularteilung einem Abstand von etwas mehr als 0·1 mm auf der Spiegelglasskala.

---

kannt. Auch die übrigen von uns vorgenommenen Veränderungen sollen gewiss keine Kritik gegenüber dem Autor der Versuchsanordnung bedeuten; aber es ist begreiflich, dass eine Reihe von Beobachtern nach 4jähriger Tätigkeit für ein an sich vortreffliches Verfahren einiges Neue vorzuschlagen hat.

[1]) HENGLEIN, Z. Elektrochem. **30**, 10. 1924.

Das Vergleichsgefäss b (siehe die Figur bei Henglein) besitzt ein Volumen von etwa 30 cm³, das Substanzgefäss V zweckmässig nur ein solches von 20 cm³; es ist vorteilhaft, das zweite etwas kleiner zu wählen, weil bei den Tieftemperaturmessungen in diesem die Gasfüllung durch die Temperaturerniedrigung eine Verdichtung erfährt, und weil man mit weniger Substanz auskommt. Das Verbindungsstück von V und b soll möglichst kurz sein; wir benutzten eine etwa 15 cm lange Kapillare mit Konusschliff und Hahn, die beide Gefässe auf dem kürzesten Wege horizontal, nicht mit einem vertikalen Zwischenstück, verband.

Der Gang der Messung ist hier der, dass zunächst das Volumen V des von der Apparatur abnehmbaren Substanzgefässes durch Auswägen mit Wasser bei Zimmertemperatur bestimmt wird. Durch Vergleich mit diesem wird volumetrisch Z (so nennen wir mit Henglein das Volumen von b) ebenfalls bei Zimmertemperatur bestimmt. Das Leervolumen von V bei tiefen Temperaturen ermittelt man wiederum volumetrisch, indem man von dem jetzt bekannten Zimmertemperaturvolumen Z ausgeht. Es ist nicht zulässig, das Tieftemperaturvolumen des Substanzgefässes mit dem Ausdehnungskoeffizienten des Glases zu berechnen, weil der kapillare Halsteil des Gefässes nicht völlig in das Kältebad eintaucht. Dann wird das Substanzgefäss mit dem zu messenden Stoff beschickt und der frei gebliebene Raum volumetrisch ermittelt. Im Laufe längerer Beobachtungsreihen sind Kontrollmessungen des Leervolumens nötig.

Zum Konstanthalten der Temperatur des unter Atmosphärendruck bei −195° siedenden Stickstoffs leitete man durch die Flüssigkeit aus einer Bombe einen langsamen Strom gasförmigen Stickstoffs. Von Zeit zu Zeit wurde flüssiger Stickstoff nachgefüllt, damit der Flüssigkeitsspiegel im Kältebad innerhalb 5 mm gleichhoch blieb. In der Regel gelang es, zwischen den zur Dichtebestimmung nötigen Druckmessungen die Temperatur innerhalb 0·03° unverändert zu erhalten. Auf die absolute Genauigkeit der Temperatur kommt es dabei nicht so an, wie auf ihre Konstanz. War der Unterschied grösser, so wurde die Temperaturdifferenz des Substanzgefässes vor und nach dem Druckausgleich in Rechnung gezogen, wie das bereits Henglein[1]) getan hat. Grössere Temperaturschwankungen waren bei Bädern mit Kohlensäureschnee nicht zu vermeiden,

[1]) Henglein, Z. physikal. Ch. **115**, 107. 1925.

ohne dass uns immer die Ursache der Störungen klar geworden ist. Die Hauptstörung besteht in der Anwesenheit von Luft in der Kohlensäure. Man kann diese weitgehend entfernen, wenn man zur Herstellung des Breies zimmerwarmen Alkohol und Kohlensäureschnee benutzt; die Mischung geht dann unter sehr lebhaftem Aufsieden vonstatten, wodurch die Luft entfernt wird. Ein Durchrühren der Bäder führte dagegen nicht zum Ziele. Im allgemeinen ist es nötig, mehrere Stunden zu warten, bis die Temperatur genügend konstant geworden ist. Die über 0° liegenden „Zimmertemperaturen" wurden in wassergefüllten Thermosflaschen konstant gehalten. Dabei ist es ratsam, die Temperatur des Wassers 1 bis 2° tiefer einzustellen als die tatsächliche Temperatur des Raumes ist. Anderenfalls hat man bei zunächst übereinstimmender Temperatur infolge der Verdunstungskälte des Wassers ein Absinken der Temperatur in der Thermosflasche zu gewärtigen. Will man den Einfluss der Verdampfungswärme ausschalten, so verwendet man Paraffinöl oder Petroleum.

Die Temperaturen wurden bei −195° durch ein mit Sauerstoff gefülltes Stockthermometer gemessen, bei −79° durch ein Chlorwasserstoffthermometer; bei Zimmertemperatur durch geeichte Quecksilberthermometer. Eine Reduktion der Quecksilberhöhen der Stockthermometer auf 0° war nur bei solchen, besonders genauen Messungen von Belang, deren Fehler 0·1% unterschritten. Als Nullpunktstemperatur wurde der Wert −273·1° angenommen. Thermische Nachwirkungen auf das Pyknometervolumen, als Folgen des Temperaturwechsels, sind uns in dem verwendeten Temperaturbereich nicht störend begegnet.

2. Das Füllgas.

Als Füllgas benutzten wir Elektrolytwasserstoff, der im Laboratorium selbst durch Elektrolyse 30%iger Kalilauge hergestellt wurde, oder technischen Elektrolytwasserstoff. Bei technischem Wasserstoff aus Wassergas traten gelegentlich Störungen durch einen Gehalt an stärker kompressibeln Fremdgasen auf. Der Wasserstoff wurde in einem mit luftfreiem Wasser beschickten Gasometer gesammelt; er passierte von da einen Blasenzähler mit konzentrierter Schwefelsäure, ein mit Palladiumasbest gefülltes, auf etwa 200° erhitztes Kontaktrohr und Trockengeräte mit Schwefelsäure, Natronkalk, Calciumchlorid, Phosphorpentoxyd und gelangte schliesslich in eine Vorratsflasche, die etwas mit Phosphorpentoxyd bepuderte Glaswolle ent-

hielt. Von hier wurde der Bedarf zur Füllung des Volumeters entnommen.

Die Abweichung des Wasserstoffs vom Verhalten der idealen Gase konnte von Henglein noch nicht berücksichtigt werden (siehe Anm. 6 auf S. 1). Indessen ist die Genauigkeit des Messverfahrens so gross, dass die Berücksichtigung notwendig wird, besonders, wenn man bei einer tieferen Temperatur beobachtet, als dies Henglein tat. In den Tabellen von Landolt, Börnstein und Roth (Ergänzungsband I, S. 66 und 68) finden sich nach Messungen von L. Holborn und J. Otto für verschiedene Temperaturen die Konstanten der Gleichung:

$$(p \cdot v)_{\mathrm{real}} = A + B \cdot p_{\mathrm{real}},$$

wobei $A = (p \cdot v)_{\mathrm{ideal}}$, p in Metern Hg gerechnet und $(p \cdot v)_{\mathrm{real}} = 1{\cdot}00000$ für 0° C und 1 m Hg gesetzt ist[1]). Die für unsere Temperaturen geltenden Konstanten ergeben sich durch graphische oder rechnerische Interpolation (vgl. für B die in den Tabellen S. 68 gegebene Interpolationsformel und -tabelle) wie folgt:

	A	B
+ 17°	1·0614	0·00084
− 79°	0·71025	0·00063
−195°	0·2860	− 0·00062

Die Korrektur wird dann mit erlaubten Vernachlässigungen bestimmt durch die Beziehung[2])

$$p_{\mathrm{ideal}} = p_{\mathrm{real}} - \frac{B \cdot p^2_{\mathrm{real}}}{A \cdot 1000},$$

wenn man in Millimetern Hg zählt. Zum praktischen Gebrauch wurde der Betrag des Korrekturgliedes $K_t = -\frac{B \cdot p^2_{\mathrm{real}}}{A \cdot 1000}$ für verschiedene Drucke und die drei in Frage kommenden Messtemperaturen berechnet (siehe Tabelle 1). Für + 17° und − 79° ist die Korrektur innerhalb der Grenzen unseres Bedarfs nahezu die gleiche; man muss den abgelesenen Druckwert verkleinern, um den idealen zu erhalten. Bei − 195° ist die Korrektur positiv; die „Boyle-Temperatur“ des Wasserstoffs, bei der der Korrekturbetrag durch Null geht, liegt bei − 164°. Wie man sieht, liegt bei höheren Drucken und insbesondere bei der tiefsten

1) In p quadratische und höhere Glieder können für Drucke bis zu 1 Atm. vernachlässigt werden. 2) Die Gleichung findet sich mit einer etwas anderen Definition der Konstanten bei A. Eucken (Lehrb. d. chem. Physik 1930, S. 178).

Tabelle 1. Korrekturtabelle für Wasserstoff als Füllgas (Millimeter Hg).

K_t \ p	100	200	300	400	500	600	700	800 mm Hg
K_{+17}	− 0·01	− 0·03	− 0·07	− 0·13	− 0·20	− 0·29	− 0·39	− 0·51
K_{-79}	− 0·01	− 0·04	− 0·08	− 0·14	− 0·22	− 0·32	− 0·43	− 0·57
K_{-195}	+ 0·02	+ 0·08	+ 0·20	+ 0·35	+ 0·54	+ 0·78	+ 1·06	+ 1·39

zur Anwendung kommenden Temperatur die Korrektur sehr beachtlich über der sonst gewährleisteten Messgenauigkeit.

Die Berechnung der Messungen gestaltet sich unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Korrektur dann folgendermassen: Man habe im Substanzgefäss vom Volumen V bei der Temperatur T_1 Wasserstoff vom unkorrigierten Druck p_1, im Vergleichsgefäss vom Volumen Z bei T_2 einen unkorrigierten Druck p_2 vorgelegt, und finde nach dem Druckausgleich einen Druck p_3. Bezeichnet man mit p' die für die Temperatur T_1 und mit p'' die für die Temperatur T_2 korrigierten Drucke, so lautet der Ansatz zur Berechnung des Volumens[1]):

$$\frac{V \cdot p_1'}{T_1} + \frac{Z \cdot p_2''}{T_2} = \frac{V \cdot p_3'}{T_1} + \frac{Z \cdot p_3''}{T_2},$$

woraus folgt:

$$V = Z\,\frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{p_3'' - p_2''}{p_1' - p_3'}.$$

Den Einfluss der Korrektur ersieht man aus den folgenden Beispielen. Wo es auf den Vergleich von Hengleins Messungen mit den unseren ankam, wurden auch seine Daten nach der eben abgeleiteten Formel korrigiert berechnet; damit wurde eine vollkommene Übereinstimmung erzielt:

Kaliumchlorid, aus dem Schmelzflusse erstarrt[2]):

t^0	Dichte g/cm³	Bemerkungen
− 184	2·028	Nach Henglein, unkorr.
− 184	2·032[3])	Nach Henglein, korr.
− 195	2·036	Beobachter A. Sapper, korr.
− 195	2·037	Beobachter A. Lemke, korr.

[1]) Unter der Annahme, dass die Temperatur T_1 von V sich während der Messung nicht geändert hat, sonst kompliziert sich die Formel ein wenig.

[2]) E. Wünnenberg fand pyknometrisch mit flüssigem Sauerstoff als Sperrmittel 2·036 bzw. 2·033 bei − 195°. Hierüber wird in der Z. anorg. Ch. gleichzeitig berichtet.

[3]) Für − 195° folgt daraus als Dichte: 2·035.

Tabelle 2. Ausdehnungskoeffizienten.

Substanz	Beobachter	Einwaage g	t° C	Zahl der gemittelten Messungen	Volumen cm^3 korrigiert	Dichte g/cm^3 ber.	Mittlere Abweichung ‰	$\alpha \cdot 10^6$ korr.	$\alpha \cdot 10^6$ unkorr.	$\alpha \cdot 10^6$ Literaturwerte
Glas, Stäbe (gew. Thür.)	Fischer	41·524	13	4	16·747	2·479	0·3	25	15	28·5—29 zwischen 20 und 180° C[1].
			— 195	5	16·660	2·492	0·4			
Glas, Pulver (gew. Thür.)	„	17·227	16	6	6·951	2·478	0·9	31	3	
			— 195	5	6·906	2·494	0·9			
Wismut[2])	„	81·446	17	4	8·316	9·794[3])	0·3	40	21	40 (Tabellen von Landoldt-Börnstein, S. 1219).
			— 195	6	8·246	9·877	0·7			
Calcit (isländ. Doppelspat)	„	18·469	16	6	6·775	2·726	0·4	9	— 30	
			— 195	5	6·762	2·731	0·6			
Gleiches Präparat in anderem Subst.-Gefäss	„	18·149	13	7	6·658	2·726	1·2	10	— 10	
			— 195	5	6·644	2·732	1·7			
KCl ungeschmolzen	„	19·657	17	5	9·953	1·975[4])	0·5	105	83	114 bei 40° C Fizeau[9]). 113 bei 20—100° C Klemm[1]).
			— 195	4	9·732	2·020[4])	0·3			
KCl geschmolzen	Sapper	19·638	0	4	9·850	1·994	0·5	109	—	
			— 195	4	9·645	2·036	1·0			
KCl geschmolzen	Lemke	22·338	16	3	11·222	1·990	0·3	112	—	
			— 195	4	10·963	2·037	0·3			
KCl geschmolzen	Henglein, Wiens und Hähnel[8])	vgl. Anm. 6	21	—	—	1·9878[5])	—	107	96[7])	
			— 184	—	—	2·0324[6])	—			

[1]) Klemm, Tilk und v. Müllenheim, Z. anorg. Ch. **176**, 1. 1928. [2]) Aus Subnitrat durch Reduktion mit Cyankalium hergestellt und im Vakuum umgeschmolzen. [3]) Mittlere Dichte nach Landolt-Börnstein 9·80. [4]) Diese Dichtewerte sind zu klein, weil ein ungeschmolzenes, wahrscheinlich Lunker enthaltendes Präparat gemessen wurde; doch dürften die Lunker die Grösse des Ausdehnungskoeffizienten nicht beeinflussen. [5]) Von Henglein zur Eichung seiner Apparatur übernommener Wert von Baxter. [6]) Nach Henglein und Mitarbeitern (siehe Anm. 8) unter Anbringen der Wasserstoffkorrektur neu berechnet für ihre Versuche mit Einwaagen von 30·324 bzw. 13·554 g *KCl*. [7]) Dieser Wert kommt der Wirklichkeit schon ziemlich nahe, weil die Wasserstoffkorrektur für die von Henglein benutzte Temperatur von —184° verhältnismässig gering ist. [8]) Henglein nach Versuchen von Wiens und Hähnel, Z. physikal. Ch. **115**, 99ff.. 1925. [9]) Fizeau, Pogg. Ann. **132**, 292. 1867.

Weitere Beispiele für den Einfluss der Korrektur geben einige von E. Wünnenberg bei $-183°$ gemessene Dichten organischer Stoffe:

	Unkorr.	Korr.	Δ
Ameisensäure . .	1·558	1·566	0·008
Propionsäure . .	1·252	1·258	0·006
Valeriansäure . .	1·169	1·175	0·006
Benzol	1·096	1·101	0·005

Die Fehler betragen hier überall etwa 0·5%; aber diese Übereinstimmung ist Zufall; denn die Abweichungen wechseln unter anderem natürlich mit dem Verhältnis des Substanzvolumens zum Gesamtvolumen.

Die Fehler werden beträchtlich, wenn man aus den Dichten Ausdehnungskoeffizienten ableitet; als wir dies für Glas ausführten, fiel zum ersten Male die Bedeutsamkeit der Wasserstoffkorrektur auf. Tabelle 2 (S. 7) bringt einige Beispiele. Die Unterschiede im Ausdehnungskoeffizienten, die sich zwischen Parallelmessungen mit verschiedenen Einwaagen oder in verschiedenen Substanzgefässen einerseits und gegenüber Literaturwerten andererseits bei unkorrigierter Berechnung ergeben, verschwinden weitgehend nach Anbringen der Korrektur.

Schliesslich wird man auch bei der Durchführung der Messungen selbst auf den Wasserstofffehler aufmerksam, wenn man bei Parallelmessungen desselben Volumens die Ausgangsdrucke p_1 und p_2, die man in V bzw. Z einstellt, variiert. Wie eine Diskussion der volumetrischen Formel auf S. 6 und der Korrekturbeträge in Tabelle 1 zeigt, fällt

Tabelle 3. Einfluss verschieden grosser Ausgangsdrucke auf die unkorrigiert berechneten Volumina. $Z = 28{\cdot}833$ cm³ (unkorr.) bzw. 28·810 (korr.) bei $T = 290°$.

Unkorr. Drucke in mm Hg			T_V abs.	T_Z abs.	V in cm³, gefunden	
p_1	p_2	p_3			unkorr.	korr.
761·8	17·4	608·2	77·9	290·2	29·77	29·64
760·7	$14{\cdot}6_5$	606·8	77·9	290·2	29·76	29·64
703·2	$14{\cdot}6_5$	$560{\cdot}5_5$	78·15	289·5	29·79	29·66
$560{\cdot}5_5$	$14{\cdot}4_5$	$447{\cdot}3_5$	78·15	289·5	29·76	29·66
$485{\cdot}6_5$	$13{\cdot}5_5$	$388{\cdot}1_5$	77·9	290·2	29·74	29·65
$484{\cdot}3_5$	14·1	387·2	77·9	290·2	29·72	29·64
$447{\cdot}3_5$	13·0	357·2	78·15	289·5	29·72	29·64
21·9	579·1	137·1	77·9	290·3	29·69	29·63

bei Messungen bei tiefer Temperatur meist die positiv additive Korrektur am Druck p_1 am stärksten ins Gewicht; die Volumina werden also bei unkorrigierter Berechnung zu gross gefunden, und zwar um so mehr, je grösser p_1 ist, weil die Korrektur ja mit dem Quadrat des Druckes anwächst. Beispiele für den besagten Einfluss finden sich in vorstehender Zusammenstellung (Tabelle 3).

3. Handhabung der Substanzen.

Die Masse der Substanz sollte tunlichst so gewählt werden, dass sie das Pyknometer mindestens zur Hälfte erfüllt. Zum Einwägen fester und flüssiger Stoffe[1]) blieb der Einfülltubus des Pyknometers zunächst ungefettet; dann wurde der Schliff gefettet und das Pyknometer nochmals gewogen. Nach Beendigung der Messung ist eine Schlusswägung nötig; es sei denn, dass es sich um Stoffe mit ganz geringem Dampfdruck handelt. Der Schliff des Tubusverschlusses darf nicht zu schwach gefettet werden, weil er zum grossen Teil in das Kältebad eintaucht und bei tiefen Temperaturen Fett spröde wird und schlechter dichtet. Von grosser Bedeutung ist, dass man sich daran gewöhnt, den Schliffstopfen jedesmal gleichstark zu fetten und gleich fest in den Konus einzudrücken. Das bedingt einen gewissen, bei hinreichender Übung aber konstant zu haltenden persönlichen Einfluss, der aber beim Arbeiten mit jedem Schliffpyknometer von Belang ist. Etwaige Unregelmässigkeiten können die Absolutwerte der Dichten sehr merklich betreffen, aber natürlich nicht Messungen der Ausdehnungskoeffizienten, wenn während des Temperaturwechsels der Schliffstopfen unberührt bleibt. Bei allen Stoffen, die bei Zimmertemperatur einen nennenswerten Dampfdruck haben, also besonders bei organischen Stoffen, Siliciumhalogeniden und dergleichen, liegt die Gefahr vor, dass sie auf das Fett des Stopfens einwirken und es lösen; man bringt solche Stoffe nach dem Einfüllen so bald wie möglich auf tiefe Temperatur. Ganz untunlich ist es, sie für etwaige spätere Kontrollmessungen im Pyknometer aufzubewahren.

Eine Fehlerquelle, über die bereits W. Heuse berichtet hat, ist die, dass gelöste Gase sich beim Erstarren der Flüssigkeiten als Bläschen ausscheiden und zwischen und in den Kristallen eingeschlossen bleiben. Wenn frisch destilliertes, also lufthaltiges, erstarrtes Benzol im Vakuum aufgetaut wird, so sieht man, wie Luftblasen in Menge

[1]) Über eine besondere Versuchstechnik bei den gasförmigen und flüssigen Stickstoffoxyden wird gleichzeitig in der Z. anorg. Ch. berichtet.

entweichen. Mit dieser Beobachtung war zugleich der Weg zur Beseitigung der Störung gegeben. Zum Entgasen der Stoffe lässt man sie abwechselnd im Hochvakuum erstarren und wieder auftauen, bis beim Schmelzen keine Luftbläschen mehr erscheinen. Dabei ist natürlich ein gewisser, durch nachfolgende Wägung zu bestimmender Verdampfungsverlust nicht zu vermeiden. In weniger hartnäckigen Fällen kann man sich darauf beschränken, zum Entgasen den Raum über der wieder abgekühlten erstarrten Masse zu evakuieren, und damit einen Verdampfungsverlust vermeiden. Das Auftauen hat von oben nach unten zu erfolgen, weil sonst das Pyknometer leicht springt; wegen der im vorhergehenden Absatz erwähnten Einwirkung flüchtiger Stoffe auf das Schmiermittel des Verschlussstopfens ist ebenfalls Vorsicht geboten.

Frisch hergestellte Kristalle von höheren Fettsäuren nahmen bei Zimmertemperatur ein grösseres, nicht reproduzierbares Volumen ein als bei der gleichen Temperatur, nachdem sie vorher eine Zeitlang auf -195° abgekühlt gewesen waren[1]). Offenbar werden ursprünglich vorhandene Hohlräume freigegeben, wenn das Material bei tiefer Temperatur spröde geworden und zerbrochen ist. War das einmal geschehen, so blieb das Volumen bei Zimmertemperatur unverändert, gleichgültig, ob zwischendurch abgekühlt wurde oder nicht. Die Erscheinung wurde bereits von Garner und Ryder für Fettsäuren beschrieben und gedeutet[2]).

Stoffe, deren Dampfdrucke bei der Temperatur der Messung mehr als 0·1 mm betragen, sind für die volumetrische Bestimmung ungeeignet. Am besten kontrolliert man vor Versuchsbeginn, ob sich nach völligem Evakuieren der Stand des Manometers ändert. Eine ausgiebige Beachtung erfordert ein etwaiges Aufnahmevermögen der zu messenden Stoffe für das Sperrgas. Henglein[3]) überzeugte sich, dass bei den Alkalimetallsalzen etwas derartiges auch bei -184° nicht in Betracht kommt; die gefundenen Dichten waren unabhängig von der verwendeten Substanzmenge. Bisweilen macht sich indessen ein Adsorptions- oder Lösevermögen der Substanz für Wasserstoff bei der Messung ohne weiteres durch Kleinerwerden der Drucke während der Beobachtung bemerkbar. Das war der Fall bei einer Acetyl-

---

[1]) Belege hierfür finden sich in der folgenden Abhandlung auf S. 23. [2]) W. E. Garner und E. A. Ryder, J. chem. Soc. London **127**, 727. 1925. [3]) A. Henglein, Z. physikal. Ch. **115**, 110, 111. 1925.

cellulose [Cellit K. S.[1])], die bei $-195°$ unter Wasserstoff gemessen werden sollte (E. Wünnenberg). In minder ausgeprägten Fällen liess sich auf Gasaufnahme prüfen, indem man zunächst das mit der Substanz beschickte Pyknometer und das Vergleichsvolumen mit Wasserstoff gefüllt auf die Zimmertemperatur T_2 brachte; die Menge des in der Apparatur vorhandenen Wasserstoffs kann dann durch die Summe $\frac{p_1 \cdot V_{T_2}}{T_2} + \frac{p_1 \cdot Z}{T_2}$ ausgedrückt werden. Wenn nunmehr das Pyknometer auf die Temperatur T_1 abgekühlt, aber das Vergleichsvolumen bei T_2 erhalten bleibt, so wird, vorausgesetzt dass keine Absorption stattfindet, die gleichbleibende Menge Wasserstoff durch $\frac{p_x \cdot V_{T_1}}{T_1} + \frac{p_x \cdot Z}{T_2}$ bestimmt. Durch Gleichsetzen der beiden Summenausdrücke erhält man für den nach Abkühlen der Substanz ohne Absorption zu erwartenden „berechneten Druck“

$$p_x = \frac{T_1 \cdot p_1 (V_{T_2} + Z)}{V_{T_1} \cdot T_2 + Z \cdot T_1}.$$

Ist der gefundene Druck kleiner, so ist erwiesen, dass die Substanz beim Temperaturwechsel Wasserstoff aufgenommen hat.

In der Formel bedeuten V_{T_1} und V_{T_2} die Restvolumina bei T_1 und T_2, die man bei nicht abnorm starker Absorption angenähert volumetrisch bestimmen kann. Ein kleiner Fehler der Volumina macht sich bei der angegebenen Berechnung nur wenig bemerkbar. Bei starken Absorptionseffekten genügt es, V_{T_1} und V_{T_2} gleichzusetzen und mit Hilfe einer angenähert bekannten Zimmertemperaturdichte zu berechnen. Nach diesem Verfahren berechnete Daten sind in Tabelle 4 mit den beobachteten verglichen, wobei die näherungsweise Berechnung nur bei Acetylcellulose benutzt wurde.

Tabelle 4. Absorption von Wasserstoff.

Substanz	t_1° C	p_x ber. mm	p_x gef. mm	Beobachter
Agfa-Seide	— 195	352·3	351·9	E. Wünnenberg.
Baumwolle	— 195	331·0	330·6	
Acetylcellulose . . .	— 195	341·5	257·9	
„ . . .	— 79	593·7	576·8	
Glaspulver.	— 195	362·2[2])	361·7	W. Fischer.
Glasstäbe	— 195	424·0[2])	424·1	
Calcit	— 195	371·0[2])	369·5	

[1]) Siehe die hier nachfolgende Abhandlung 27. [2]) Berechnet mit der Wasserstoffkorrektur.

Acetylcellulose absorbiert somit bei $-195°$ stark, bei der Temperatur des Kohlensäureschnees merklich, und, wie besondere Versuche ergaben, auch bei Zimmertemperatur. Bei den übrigen Cellulosepräparaten und bemerkenswerterweise auch bei Glaspulver ist eine Abweichung nicht nennenswert.

Zum Extrapolieren der bei $-195°$ gemessenen Molekularvolumina auf den Nullpunkt müsste die Temperaturabhängigkeit der Ausdehnungskoeffizienten bekannt sein. Das war bei den von uns untersuchten Stoffen nicht der Fall. Nach den anderweitig vorliegenden Erfahrungen und nach der Regel von Grüneisen ist der Ausdehnungskoeffizient in diesem Temperaturgebiet aber nur ein Bruchteil des zwischen $-79°$ und $-195°$ beobachteten; dieser war näherungsweise zu bestimmen, wenn der Dampfdruck der Substanz eine Messung bei $-79°$ zuliess; für viele Salze liegt in diesem Temperaturgebiet α (kubisch) bei $10 \cdot 10^{-5}$; für viele organische Stoffe ist α zwei- bis dreimal und für tiefsiedende organische Stoffe wohl auch vier- bis fünfmal so gross. Das für $-195°$ bis $-273°$ gesuchte α muss zwischen Null und den genannten Beträgen liegen. Wir rechneten mit dem Mittelwert. Wenn, wie oft, die so ausgeführte Volumenkorrektur von $-195°$ bis zum Nullpunkt 1% des $-195°$-Wertes ausmacht, so ist sie damit sicher genauer als auf 1% des Nullpunktsvolumens bestimmt. Dass dieses Schätzungsverfahren zulässig ist, ergab unter anderem ein Vergleich der von Henglein zwischen $-79°$ und $-184°$ gemessenen und für $-184°$ bis $-273°$ nach Grüneisen ermittelten Ausdehnungskoeffizienten.

Hannover, Technische Hochschule.
Göttingen, Universität.

Über Molekular- und Atomvolumina. 25[1]).

Über die Raumbeanspruchung kristallisierter organischer Stoffe bei tiefen Temperaturen.

Von

Wilhelm Biltz, Werner Fischer und Elisabeth Wünnenberg.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 7. 30.)

Die Dichten einiger typischer kristallisierter organischer Stoffe, die Wasserstoff oder Wasserstoff und Sauerstoff zugleich enthalten, wurden bis zu —195° herunter bestimmt. Die Ergebnisse wurden nach den Prinzipien der Additivität, der konstitutiven Beeinflussung und der Gleichräumigkeit geordnet; Beziehungen zwischen den additiven Inkrementen und den Atomräumen der Elemente werden geschildert.

Bei Betrachtungen über die Raumbeanspruchung kondensierter Stoffe hat H. Kopp Dichtemessungen an organischen Flüssigkeiten beim Siedepunkte, H. Schröder solche an anorganischen Kristallen bevorzugt. Dem Mineralchemiker, der bei Arbeiten der zuletzt genannten Art die konstitutiv entscheidenden Ergebnisse der Kohlenstoffchemie nutzbar zu machen und zugleich etwas über die Raumbeanspruchung der Stoffe in ihrer Gesamtheit zu erfahren wünscht, bleibt nichts anderes übrig, als kristallisierte organische Verbindungen in dem für Vergleichszwecke hier allein geeigneten Tieftemperaturgebiete zu messen; denn die mineralischen Stoffe sind beim Siedepunkte der Messung selten zugänglich. Der erste Versuch, die Molekularvolumina von Stoffen beider Gebiete bei einer dem Nullpunkte möglichst naheliegenden Temperatur zu erkunden, wurde 1926 der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen[2]) vorgelegt. Als Ergebnis lassen sich drei Prinzipien des Volumsatzes formulieren: Das der Additivität, das der Gleichräumigkeit und das der Beeinflussung durch die Bindungsart[3]). Kapitel V der genannten Abhandlung betraf

---

[1]) Abhandlung 24: Technische Erfahrungen bei volumetrischen Messungen von Tieftemperaturdichten von E. Wünnenberg, W. Fischer und A. Sapper, mitgeteilt von W. Biltz (Z. physikal. Ch. (A) **151**, 1. 1930). [2]) W. Biltz, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. 16. Juli 1926. [3]) Eine Darlegung dieser Prinzipien und der grundlegenden Begriffe erfolgt gleichzeitig durch W. Biltz in der Z. anorg. Ch.

die organischen Stoffe; der Inhalt dieses Abschnittes ist in ausgearbeiteter Form im WALLACH-Bande der Annalen[1]) veröffentlicht und von dort aus auch in die Referatenliteratur übergegangen. Aber damals lagen unmittelbare Tieftemperaturmessungen von Dichten organischer Stoffe noch kaum vor, und man musste sich daher mit rechnerisch über einen weiten Bereich extrapolierten Dichten begnügen. Deshalb erging vor einigen Jahren an Herrn W. HEUSE die Bitte, er möchte die Dichten einiger kristallisierter organischer Stoffe bei möglichst tiefen Temperaturen mit den in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt vorhandenen Einrichtungen messen. W. HEUSE hat über seine, vorzugsweise die Kohlenwasserstoffe betreffenden Ergebnisse vor kurzem in dieser Zeitschrift berichtet[2]). Stoffe, die bei der Temperatur des siedenden Stickstoffs einen verschwindend kleinen Dampfdruck haben, wurden inzwischen in Hannover gemessen, wobei auf eine annähernde Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten Gewicht gelegt wurde, damit die weitere Extrapolation bis zum Nullpunkt einige Sicherheit gewinnt. W. FISCHER hat vorzugsweise höhere aliphatische Monocarbonsäuren und Benzolderivate untersucht, E. WÜNNENBERG Alkohole, Aldehyde, niedrige Fettsäuren und substituierte Malonsäuren. A. SAPPER bestimmte unter anderem die Ausdehnungskoeffizienten von Dicarbonsäuren und machte damit ältere, von G. BALZ[3]) bei 25° erhaltene Messungsergebnisse der Auswertung zugänglicher. Das Genannte bildet die Grundlage für den nachfolgenden Bericht. Eine gesonderte Mitteilung soll den Messungen von W. FISCHER und A. LEMKE an einigen fettsauren Salzen gewidmet werden. Ebenso soll gesondert über Messungen an einigen Cellulosepräparaten berichtet werden, die von E. WÜNNENBERG ausgeführt sind. Ferner haben L. und W. KLEMM im hannoverschen Laboratorium die Dichten substituierter Benzoesäuren gemessen, wobei es auf den Vergleich der Isomeren ankam und man sich unter Berücksichtigung der inzwischen gesammelten Erfahrungen auf Zimmertemperaturdichten beschränken kann. Die Autoren berichten hierüber ebenfalls gesondert in der hier nachfolgenden Abhandlung 28. Abgeschlossen ist ferner eine Untersuchung über die Halogenderivate des Methans durch A. SAPPER und einige Fluorverbindungen des Benzols durch E. WÜNNENBERG; doch kann die Mitteilung darüber erst später erfolgen.

---

[1]) W. BILTZ, Lieb. Ann. **453**, 259. 1927. [2]) W. HEUSE, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 266. 1930. [3]) W. BILTZ und G. BALZ, Z. anorg. Ch. **170**, 335. 1928.

I. Präparate.

Herrn VERKADE in Rotterdam verdanken wir sehr reine Präparate von Caprylsäure, *n*-Octylalkohol, Laurylalkohol, Dodecylalkohol und alkylsubstituierten Malonsäuren. Herr K. H. MEYER, Ludwigshafen, stellte uns reine Laurinsäure zur Verfügung und Herr PUMMERER, Erlangen, den Kohlenwasserstoff $C_{62}H_{126}$ (Schmp. 101 bis 102°). Im übrigen benutzten wir die reinsten im Handel zu erhaltenden Präparate als solche oder als Material für die weitere Reinigung. Zur Prüfung der Präparate wurden die physikalischen Konstanten bestimmt, wie sie in den nachfolgenden Tabellen 1 bis 4 mitgeteilt sind. Die Fettsäuren wurden ausserdem durch Titrieren in wässeriger bzw. alkoholischer Lösung kontrolliert; die Ergebnisse schwankten zwischen 99·85 und 100·2%. Die Definiertheit unserer Stoffe scheint damit hinreichend gesichert. Die Schmelzpunkte der höheren, von Kahlbaum bezogenen Monocarbonsäuren liegen etwas tiefer als die Standardwerte, worauf bereits in der Literatur aufmerksam gemacht

Tabelle 1. Reinheitsprüfung von *n*-Monocarbonsäuren.

	d_{25} beob.	d_{25} Literaturwert[1])	Siedepunkt beobachtet	Siedepunkt (Literaturwert)	Beobachter
			t° C, bei (p) Millimeter Hg		
C_1 Ameisensäure	1·2137	1·2151 bis 1·2202	101 (752)	101 (762)	E. WÜNNENBERG
C_2 Essigsäure	1·0446	1·0460	118—119 (755)	118·1 (757)	E. WÜNNENBERG
C_3 Propionsäure	0·9889	0·9908	140—141 (750)	141·05 (756)	E. WÜNNENBERG
C_4 Buttersäure	0·9528	0·9559	70·8 (17)	70·5—72·8 (17)	E. WÜNNENBERG
C_5 Valeriansäure	0·9348	0·9328	93·5—94 (21)	93·0 (21)	E. WÜNNENBERG

	Schmelzpunkt beobachtet t° C	Schmelzpunkt (Literaturwert) t° C	
C_8 Caprylsäure	16·1 (VERKADE)	—	
C_9 Nonylsäure	9—12·2	12·5	W. FISCHER
C_{10} Caprinsäure	28—31·2	31·5	W. FISCHER
C_{12} Laurinsäure	42·5—43·6	44	W. FISCHER
C_{16} Palmitinsäure	61—62·5	62·62	W. FISCHER
C_{18} Stearinsäure	67—68·4	69·32	W. FISCHER

[1]) Auf 25° umgerechnet.

Tabelle 2. Reinheitsprüfung norm. einwertiger Alkohole. (Beobachter E. Wünnenberg.)

	d_{20} beob.	d_{20} Literaturwert	Siedepunkt beobachtet	Siedepunkt (Literaturwert)	Schmelzpunkt beobachtet t° C	Schmelzpunkt (Literaturwert) t° C
			t° C bei (p) Millimeter Hg			
Methylalkohol . . .	0·7907	0·7914	64·5—64·6 (768)	64·7 (760)	— 96 bis — 97	— 97·1 } Timmermans
Äthylalkohol . . .	0·7898	0·7894	78·3 (762)	78·35 (760)	— 114·5	— 114·15 } Timmermans
Propylalkohol[1] . .	0·8043	0·8035—0.8044	96·3—97·3 (750)	97·4 (760)	—	—
Butylalkohol . . .	0·8100	0·8042—0·8094	117·6—117·9 (778)	117·1 (760)	— 79 bis — 80	— 79·9 Carrara und Coppadoro; — 89·8 Timmermans
Octylalkohol	Siedepunkt 62·5 (7·1 mm) (Verkade)					
Dodecylalkohol . .	Schmelzpunkt 23·4 (Verkade)					
Hexadecylalkohol.	Schmelzpunkt 45 (Verkade)					

Tabelle 3. Reinheitsprüfung von Aldehyden. (Beobachter E. Wünnenberg.)

	Siedepunkt beobachtet	Siedepunkt (Literaturwert)	Schmelzpunkt beobachtet t° C	Schmelzpunkt (Literaturwert) t° C
	t° C bei (p) Millimeter Hg			
Acetaldehyd	20·2—20·6 (753)	20·2 (760)	— 123·5	—123·45
Propionaldehyd . .	48·6—48·9 (752)	48·1—49·1 (739)	— 81·4	— 81
Butyraldehyd . . .	74·9—75·3 (753)	75·7 (760)	— 99	— 99
Benzaldehyd	179·0—179·2 (764)	178·5 (760)	— 56·5	— 56
Paraldehyd	124·0—124·4 (753)	124.3 (752)	+ 11	+ 10·5—12·5

[1]) Präparat von W. Fischer, nach Grignard und Tissier (C. r. **134**, 107. 1902) hergestellt.

Tabelle 4. Reinheitsprüfung an verschiedenen Präparaten.

	d beobachtet	d (Literaturwert)	Siedepunkt beobachtet t° C bei (p) Millimeter Hg	Siedepunkt (Literaturwert) t° C bei (p) Millimeter Hg	Schmelzpunkt beobachtet t° C	Schmelzpunkt (Literaturwert) t° C	Beobachter
Äthyläther	0·7131 (20°)	0·7135 (20°)	34·5 (763)	34·60 (760)	—	—	E. Wünnenberg
Orthokohlensäure-methylester*	—	—	113·2—114·2 (744)	114	— 5·6	— 5·5	E. Wünnenberg
Essigsäureanhydrid	—	—	139·2—139·6 (755)	139·4 (760)	— 73	— 73	E. Wünnenberg
Benzylalkohol	1·049 (17°)	1·046 (20·4°)	91 — 93 (14)	89—92·6 (10)	— 18·0 bis — 18·4	— 15·3	W. Fischer
Phenol	—	—	180·8—181·4 (752)	181—183 (760)	39 bis 39·5	42·25 bis 43	W. Fischer

* Dargestellt nach H. v. Hartel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1841. 1927.

worden ist[1]). Der Schmelzpunkt unseres Phenolpräparates lag ebenfalls zu tief; indessen ist er ganz besonders empfindlich gegenüber Spuren Wassers.

II. Messungen.

Die Technik der Messungen ist in der hier vorausgehenden Abhandlung beschrieben. In den folgenden Tabellen soll die Angabe der Einwaagen, der Zahl n der Einzelmessungen[2]) und des „mittleren Fehlers des Mittelwertes in Promille“, $\overline{\Delta}$ ‰[3]), einen Eindruck von der Zuverlässigkeit der Beobachtungen geben. Wo Messungen an zwei verschiedenen Einwaagen vorliegen, berücksichtigt dieser Wert $\overline{\Delta}$ auch Unregelmässigkeiten, die durch die Vorbehandlung der Proben bedingt sind; ebenso bei fast allen Messungen mit nur einer Einwaage, weil hier das Präparat zwischen den Einzelmessungen meist wenigstens einmal im Pykmometer umgeschmolzen wurde. Nicht mit berücksichtigt sind bei Δ der geringe Fehler in der Leervolumenbestimmung und eventuelle Fehler in der Temperaturhestimmung, welche letztere nur bei der Verwendung des CO_2/Spiritus-Gemisches gelegentlich eine nennenswerte Grösse

1) W. E. Garner, F. C. Madden, I. E. Rushbrooke, J. chem. Soc. London **1926**, 2491. 2) Unter Einzelmessung ist eine Folge von drei Druckablesungen verstanden, die zur einmaligen Bestimmung des Restvolumens notwendig ist (vgl. S. 6).

3) $\overline{\Delta} = \pm \sqrt{\frac{\Sigma \Delta^2}{n(n-1)}}$.

1) Präparat von W. Fischer, nach Grignard und Tissier (C. r. **134**, 107. 1902) hergestellt.

Tabelle 5. Dichtemessungen: Varia, Aldehyde, Alkohole.

	Einwaage in Gramm	t^0 C	Zahl der gemitt. Messungen	d g/cm³	Mol.-Vol. cm³	Δ‰	$\alpha \cdot 10^5$	Beobachter
Dohexacontan	5·491	+ 16	2	0·976	892·7	2	26	A. Sapper
$C_{62}H_{126}$	5·491	− 195	2	1·029	846·4	1	10	
		− 273			840			
Äthyläther	9·705 bis 10·550	− 195	16 mit 4 Präp.	0·968	76·5	0·9		E. Wünnenberg
1. temperiert; stabile weiträumige Modifikation		− 273			75·8			
2. langsam erstarrt, instabil	9·705 bis 10·613	− 195	12 mit 3 Präp.	0·978	75·75	1·3		
		− 273			75·0			
Orthokohlensäuremethylester	12·588 bzw. 13·229	− 79	6	1·277	106·6	1·4	29	
	12·588 bzw. 13·229	− 195	6	1·320	103·2	1·0	14	
		− 273			102·0			
Essigsäureanhydrid	15·279	− 79	6	1·277	79·91	0·9	35	
	15·279	− 195	6	1·329	76·76	0·5	17	
		− 273			75·7			
Acetaldehyd	12·669 bzw. 12·839	− 195	8	1·140	38·64	0·3		
		− 273			38·3			
Propionaldehyd	11·131 bzw. 11·506	− 195	10	1·089	53·31	0·7		
		− 273			52·8			
Butyraldehyd	12·994	− 195	9	1·075	67·06	0·5		
		− 273			66·4			
Paraldehyd	11·709	− 79	4	1·186	111·4	0·5	25	
	11·743	− 195	6	1·219	108·3	0·8	13	
		− 273			107·3			
Methylalkohol	11·430 bis 12·141	− 195	6	1·041	30·77	0·7		
		− 273			30·5			
Äthylalkohol amorph.	10·076 bzw. 13·055	− 195	7	0·988	46·59	0·7		
		− 273			46·1			
krist.	11·601 bis 12·836	− 195	9	1·021	45·10	1·4		
		− 273			44·7			
Propylalkohol amorph.	5·469	− 195	7	0·983	61·1	1·3		
		− 273			60·5			
Butylalkohol amorph.	10·675 bzw. 11·811	− 195	5	0·970	76·37	0·5		
		− 273			75·6			
krist.	10·675 bzw. 11·811	− 195	6	1·030	71·92	0·6		
		− 273			71·2			
Octylalkohol	11·241	− 79	6	1·001	130·0	0·5	19	
	11·228	− 195	6	1·023	127·3	0·5	9	
		− 273			126·4			

Tabelle 5 (Fortsetzung).

	Einwaage in Gramm	t^0 C	Zahl der gemitt. Messungen	d g/cm³	Mol.-Vol. cm³	$\Delta^0/_{00}$	$\alpha \cdot 10^5$	Beobachter
Dodecylalkohol	11·056	— 79	6	0·981	189·8	0·7	32	E. Wünnenberg
	11·056	— 195	6	1·017	183·1	0·9	16	
		— 273			180·8			
Hexadecylalkohol	11·310	— 79	6	0·974	248·7	0·9	23	
	11·310	— 195	6	1·000	242·3	0·5	12	
		— 273			240·0			

erreichen dürften. Die Messungen sind also im allgemeinen so genau, dass es Sinn hat, die Einwaagen auf das Vakuum zu reduzieren. Über die Prüfung des chemischen Reinheitsgrades unserer Präparate ist bereits oben berichtet. Bemerkungen über die physikalische Reinheit folgen bei der Abhandlung der einzelnen Stoffe; doch ist es schwer zu sagen, ob in dieser Hinsicht alle Stoffe völlig definiert waren.

In den letzten Spalten sind die Temperaturkoeffizienten enthalten, die sich meistens auf das Temperaturgebiet zwischen $-79°$ und $-195°$ oder zwischen Zimmertemperatur und $-195°$ beziehen. Wir definieren α nach der Gleichung:

$$\alpha = \frac{\Delta_v}{v_{t_2} \cdot \Delta_t},$$

wo t_2 die tiefste benutzte Temperatur, v_{t_2} also das kleinste beobachtete Volumen ist. Wir bevorzugten dies, weil es uns ohnehin auf das Volumen bei der tiefsten Temperatur ankam, betonen es aber ausdrücklich, weil man die Ausdehnungskoeffizienten öfters auf den Höchstwert der gemessenen Volumina oder das bei 0° C gemessene Volumen bezieht. Um auf den absoluten Nullpunkt zu extrapolieren, setzten wir einen Bruchteil dieser α-Werte, meistens die Hälfte in Rechnung. Die zur Extrapolation benutzten α-Werte sind in den Tabellen jeweils unterhalb der beobachteten angegeben. Die Unsicherheit dieser Wahl betrifft sicher nur die letzte Ziffer der für die Nullpunktsvolumina tabellierten Beträge.

In Tabelle 5 sind zunächst einige Varia und dann die Messungen an Aldehyden und Alkoholen enthalten.

Bei einigen Stoffen, wie Äthyläther und den niederen Alkoholen, die bei $-79°$ noch flüssig sind, wurde auf die Messung eines Temperaturkoeffizienten verzichtet. Zur Extrapolation auf den Nullpunkt be-

nutzte man dann die Temperaturkoeffizienten der verwandten Stoffe der Tabelle 5, d. h. man verringerte die —195°-Volumina um 1%. Propylalkohol konnte nur in amorphem Zustande erhalten werden. Wie die Nachbarverbindungen Äthyl- und Butylalkohol zeigen, die in beiden Formen gemessen wurden, erscheint bei diesen Stoffen das Volumen des Glases wesentlich höher als das der Kristalle. Bei dem amorphen Propylalkohol kommt noch hinzu, dass das Präparat eben wegen des Fehlens der Kristallisierbarkeit nicht mit Sicherheit vollständig entgast werden konnte (vgl. über Entgasen die vorangehende Abhandlung, S. 10). Aus beiden Gründen dürfte der Volumbetrag zu hoch und deshalb mit den Werten für die anderen Alkohole nicht vergleichbar sein. Essigsäureanhydrid und Benzaldehyd (vgl. Tabelle 8) erstarrten zunächst amorph, wurden aber bei —79° in 1 Stunde kristallin. Butylalkohol konnte 10 bis 20° unterhalb seines Schmelzpunktes, also bei —90 bis —100° zum Kristallisieren gebracht werden. Schwieriger war amorph erstarrter Äthylalkohol zu entglasen; es gelang beim Temperieren 1° unterhalb seines Schmelzpunktes, d. h. bei —115°, wobei man Vorsicht beobachten musste, dass dabei nicht ein Teil wärmer wurde und wieder schmolz. Beim Erstarren des flüssigen Alkohols zu Glas kam es mehrmals vor, dass das Gefäss zersprengt wurde, wenn man es nicht sehr langsam in das Kältebad einsenkte, so dass sich das Erstarren langsam von unten nach oben vollzog. Das Temperieren bzw. Entglasen des Äthylalkohols wurde solange fortgesetzt, bis die Messungen übereinstimmende Dichten ergaben; bei noch unvollkommenem Temperieren fand man Werte zwischen 1·000 und 1·005 statt 1·021; offenbar enthielten diese Präparate noch etwas von der leichteren amorphen Formart.

Von beträchtlicher Bedeutung für unser Thema ist der Polymorphismus. Allerdings sind die Volumenunterschiede der Modifikationen oftmals nur gering wie beim Äthyläther, wo sie etwa 1% betragen. Beim kristallisierten Methan fand W. Heuse[1]) noch kleinere Unterschiede. Hinsichtlich der physikalischen Definiertheit unserer Kristalle der Tabelle 5 ist zu sagen, dass sie sämtlich nicht aus Lösung, sondern durch Erstarren aus dem flüssigen Zustande erhalten worden sind, abgesehen von $C_{62}H_{126}$, bei dessen Molekulargrösse indessen Modifikationsverschiedenheiten weitgehend ausgeglichen sein dürften, und

[1]) W. Heuse, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 282. 1930.

wahrscheinlich vom Hexadecylalkohol; das Volumen dieses Präparates passt nicht zu dem der übrigen Alkohole; es ist viel zu gross, und man könnte der Meinung sein, dass hier eine mit den Modifikationen der übrigen Alkohole nicht vergleichbare Formart vorliegt. Äthyläther kristallisiert nach TIMMERMANS[1]) in einer bei $-116 \cdot 2^\circ$ erstarrenden, stabilen Form und in einer bei $-123 \cdot 3^\circ$ erstarrenden, instabilen Form. E. WÜNNENBERG stellte hier fest, dass man bei ausreichend langem, 15stündigem Temperieren bei -130° an verschiedenen Präparaten schliesslich immer wieder zu den gleichen Dichten gelangt:

Präparat	d_{-195°
1b	0·972
1c	0·965
1d	0·967
2a	0·971
2b	0·968
4a	0·964
4b	0·967
	0·968

Diese Formart wäre also als die stabile anzusprechen. Zu ähnlichen Dichtewerten gelangte man auch unmittelbar, als Äther einem schnellen Erstarren ausgesetzt wurde; bei langsamem Erstarren kam man zu Präparaten mit einer höheren Dichte von etwa 0·978, die indessen beim Temperieren in die leichtere Formart übergingen. Die bei -130° stabilere Form erscheint hier also als die weiträumigere.

Unsere Messungen an den einbasischen n-Fettsäuren sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Dem Polymorphismus der höheren Fettsäuren sind in den letzten Jahren zahlreiche, besonders röntgenographische Arbeiten gewidmet worden. Aus den Mitteilungen von GARNER, MÜLLER, DE BOER, TRILLAT, THIBAUD, PIPER u. a. geht hervor, dass die Säuren mit einer geraden Zahl von Kohlenstoffatomen aus den Schmelzen in einer vergleichbaren, relativ weiträumigen „C“-Modifikation erstarren. Die ausserdem noch existierenden A- und B-Formen wandeln sich einseitig in diese um. Bei den Säuren mit einer ungeraden Zahl von Kohlenstoffatomen gibt es mindestens drei Formarten, die bei den verschiedenen Autoren mit griechischen Buchstaben oder als A', B', C' und D' unterschieden werden. Die relativ weiträumigste

[1]) TIMMERMANS, Chem. Ztrblt. **1911**, II, 1015.

Tabelle 6. Dichtemessungen an norm. Fettsäuren.

	Einwaage in Gramm	t^0 C	Zahl der gemitt. Messungen	d g/cm³	Mol.-Vol. cm³	Δ ‰	$\alpha \cdot 10^5$	Beobachter
Ameisensäure	16·990	− 79	4	1·519	30·30	0·6	24	E. Wünnenberg
C_1	16·990	− 183	9	1·566	29·38	0·9	12	
		− 273			29·1			
Essigsäure	14·553	− 79	5	1·288	46·83	1·6	28	
C_2	14·553	− 183	5	1·326	45·28	1·6	14	
		− 273			44·7			
Propionsäure	13·899	− 79	4	1·211	61·11	0·3	38	
C_3	13·899	− 183	9	1·259	58·82	1·3	19	
		− 273			57·8			
Buttersäure	13·676	− 79	4	1·146	76·85	1·8	40	
C_4	13·676	− 183	5	1·194	73·77	1·0	20	
		− 273			72·5			
Valeriansäure	13·665	− 79	5	1·134	90·02	0·4	35	
C_5	13·665 bzw. 14·276	− 183	10	1·176	86·85	1·1	18	
		− 273			85·5			
Caprylsäure	10·397	− 79	8	1·075	134·1	0·7	47	
C_8	10·400	− 195	4	1·134	127·1	0·8	24	
		− 273			124·8			
Nonylsäure α	10·798	0	6	1·009	156·8	0·7	50	W. Fischer
C_9 β	10·798	− 18	6	1·045	151·3	0·9		
β	12·170	− 79	3	1·077	146·8	0·8	27	
β	12·170	− 195	10	1·111	142·4	0·4	13	
β		− 273			140·9			
Caprinsäure	12·790	− 79	3	1·055	163·2	0·4	44	
C_{10}	12·790	− 195	4	1·109	155·2	1·0	22	
		− 273			152·5			
Laurinsäure	9·704	+ 13	2	1·015 [1]	197·2	0·9	40	
C_{12}	9·704	− 195	5	1·099	182·2	1·1	16	
		− 273			179·9			
Palmitinsäure	11·485	+ 17	3	1·016	252·2	0·2	38	
C_{16}	11·485	− 79	6	1·053	243·3	1·4	27	
	11·485	− 195	6	1·087	235·8	0·5	13	
		− 273			233·4			
Stearinsäure	7·530 bis 13·225	+ 17	24	1·017	279·5	0.4	25	
C_{18}; nach	7·530 bzw. 13·225	− 79	8	1·041	273·0	3	32	
Schmelzen oder	7·530 bzw. 13·225	− 195	11	1·081	263·1	1·5	15	
Tempern		− 273			260·0			

[1]) Brill und K. H. Meyer (Z. Krist. **67**, 570. 1928) geben die Dichte $d_{23} = 1{\cdot}020$ (Schwebemethode) an.

Tabelle 6 (Fortsetzung).

	Einwaage in Gramm	t° C	Zahl der gemitt. Messungen	d g/cm³	Mol.-Vol. cm³	$\overline{\Delta}$ ‰	$\alpha \cdot 10^5$	Beobachter
Stearinsäure	7·530	+ 17	2	1·036	274·3	1·1	28	W. Fischer
a. Äther umkrist.	7·530	− 195	3	1·098	258·9	2		
Stearinsäure	6·847	+ 17	4	1·035	274·8	1·2	27	
aus CS_2 umkrist.	6·847	− 195	4	1·095	259·7	7		
Stearinsäure	11·445	+ 17	2	1·023	277·8	0·9	27	
gepresst	11·445	− 195	2	1·083	262·5	1·5		

Form wird als α- oder A'-Form bezeichnet. Die α- und β-Formarten sind gegenseitig umwandelbar. Unsere Säuren wurden sämtlich aus dem Schmelzfluss erhalten; Stearinsäure wurde ausserdem auch aus Lösungsmitteln kristallisiert. Die aus dem Schmelzfluss erstarrten Säuren liegen, soweit sie geradzahlig sind, nach dem Gesagten in der weiträumigen „C"-Form vor. Über die ungeradzahligen niederen Fettsäuren wurden besondere Erfahrungen nicht gesammelt; sie erwiesen sich beim Vergleiche sämtlich als relativ engräumig. Aber die Nonylsäure wurde oberhalb ihrer Umwandlungstemperatur, die zwischen 0° und −18° liegt, in der weiträumigen α-Form und ausserdem in der engräumigeren Tieftemperaturform, der β-Form, gemessen. Um die Umwandlung zu vervollständigen, erhielt man die Säure bis zu 20 Stunden bei der betreffenden Temperatur. Zur Errechnung des Nullpunktsvolumens kam nur die β-Form in Frage.

Alle Säuren wurden im Schmelzfluss entgast. Eine technisch sehr wichtige Vorsicht besteht darin, dass man die Zimmertemperaturpräparate oder die aus dem Schmelzfluss erstarrten Präparate zunächst auf eine tiefe Temperatur abkühlt und dann erst bei der höheren Temperatur misst. Nur so wurden konstante Werte erhalten, während die nicht vorgekühlten Säuren höhere und wechselnde Volumina gaben. Beispielsweise fand W. Fischer bei „C"-Stearinsäure:

	Molvolumen bei + 17 bis 20° C
Unbehandelt	283·5
Nach dem Schmelzen	284·0
Nach dem Abkühlen auf − 195° C	**279·2** (nach 8 Tagen **279·8**)
Nach dem Schmelzen	282·2
Nach nochmaligem Abkühlen auf − 195° C	**279·2**

Diese Erscheinung beobachteten bereits W. E. Garner und E A. Ryder[1]) und sie führten sie auf das Aufplatzen von Vakuolen beim Kühlen zurück.

Die Übereinstimmung der Molekularvolumina nach Garner und Ryder und den auf die Messungstemperatur von 15° umgerechneten, hier gefundenen ist nicht sehr gut:

Kohlenstoffzahl:	C_8	C_9	C_{10}	C_{12}
Garner und Ryder	140·2	160·1	167·8	195·2
W. Fischer und E. Wünnenberg	140·0	158·0	169·9	197·3
Differenz:	+ 0·1	+ 1·3	− 1·3	− 1·1%

Die Messungen an höheren Fettsäuren, als Repräsentanten hochmolekularer, weicher Stoffe lassen sich in der Tat nicht leicht gut reprodizieren. Um Irrtümern zu entgehen, führte W. Fischer daher 43 Messungen an „C"-Stearinsäure aus, deren Fehler zwischen nur 0·04 und 0·3% schwankten. Eine aus Lösungsmitteln (Schwefelkohlenstoff oder Äther) kristallisierte Stearinsäure, die also eine Mischung der A- und B-Modifikation vielleicht mit etwas „C" sein musste, war wesentlich engräumiger als „C", aber sie verwandelte sich durch mehrtägiges Temperieren bei 56° vollständig in die „C"-Form. Durch Pressen auf etwa 1000 Atm. wurde eine im übrigen nicht vorbehandelte Stearinsäure nur wenig engräumiger, als es die „C"-Form ist. Die genannte Vorsichtsmassregel, die Säuren vor der Zimmertemperaturmessung vorzukühlen, wurde auch bei den übrigen höheren Fettsäuren beibehalten. Stearinsäure wurde besonders darauf geprüft, ob die Messungen durch Adsorptionswirkungen beeinträchtigt wurden; es war das nicht der Fall.

In Tabelle 7 sind die Messungen an normalen und substituierten Dicarbonsäuren zusammengestellt. Die beiden ersten Präparate waren die gleichen, wie sie Balz für Messungen bei 25° benutzt hat[2]). Von W. A. Caspari[3]) sind vor kurzem Säuren zwischen C_6 und C_{18} röntgenographisch untersucht worden. Die aus diesen Röntgenmessungen berechneten Dichten können, wie der Verfasser hervorhebt, nicht sehr genau sein, weil die Säuren monoklin sind und

[1]) Garner und Ryder, J. chem. Soc. London **127**, 727. 1925. [2]) W. Biltz und G. Balz, Z. anorg. Ch. **170**, 339. 1928. [3]) W. A. Caspari, J. chem. Soc. London **1928**, 3235.

Tabelle 7. Dichtemessungen an norm. und substituierten Dicarbonsäuren.

	Einwaage in Gramm	t^0 C	Zahl der gemitt. Messungen	d g/cm³	Mol.-Vol. cm³	$\Delta ^0/_{00}$	$\alpha \cdot 10^5$	Beobachter
Malonsäure	18·684	+ 16	1	1·619[1]	64·25	—	18	A. Sapper
	18·684	— 195	2	1·680	61·91	0·7	7·5	
		— 273			61·5			
Sebacinsäure	10·260	+ 16	2	1·204	168·0	1·2	24	
	10·260	— 195	3	1·265	159·8	0·4	10	
		— 273			158·6			
Hexylmalonsäure	8·611 bis 8·594	+ 17	4	1·206	156·0	1·0	26	E. Wünnenberg
	8·594	— 195	4	1·272	148·4	1·4		
		— 273			147·0			
Heptylmalonsäure	7·168	+ 16	4	1·193[2]	169·4	1·5		
		— 273			159·7			
Octylmalonsäure	9·448	+ 17	4	1·173	184·3	0·3		
		— 273			173·6			
Nonylmalonsäure	9·211	+ 18	3	1·163[3]	197·9	0·5		
		— 273			186·5			
Decylmalonsäure	9·516	+ 18	4	1·150	212·3	1·2		
		— 273			200·1			
Undecylmalonsäure	6·963	+ 16	4	1·141	226·3	1·7		A. Sapper
		— 273			213·3			
Dodecylmalonsäure	8·414	+ 16	4	1·131	240·7	1·2	23	E. Wünnenberg
	8·414	— 195	4	1·185	228·9	0·7		
		— 273			226·8			

daher die Fehler von vier gemessenen Grössen (a, b, c, β) in die Rechnung eingehen. Die Werte passen auch nicht besonders gut zu denen von Balz:

Kohlenstoffzahl:	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}
Caspari	1·340	1·313	1·270	1·252	1·240
Balz	1·359	1·292	1·266	1·225	1·207
Differenz:	— 1·4	+ 1·6	+ 0·3	+ 2·2	+ 2·7 %

[1]) Gerstäcker, Möller und Reis (Z. Krist. **66**, 427. 1928) finden als Dichte für Malonsäure bei Zimmertemperatur 1·631. [2]) Aus Benzol; aus Äther d = 1·203 (17°). [3]) d_{20} pyknometrisch unter Wasser bestimmt, das mit Nonylmalonsäure gesättigt war, 1·159.

Tabelle 8.

Dichtemessungen an aromatischen Stoffen.

	Einwaage in Gramm	t^{0} C	Zahl der gemitt. Messungen	d g/cm³	Mol.-Vol. cm³	$\bar{\Delta}$ ‰	$\alpha \cdot 10^{5}$	Beobachter
Benzol	10·538	− 79	3	1·062	73·49	1·2	35	E. Wünnenberg
	10·627 bis 14·343	− 183	7	1·101	70·89	1·3	18	
		− 273			69·8 (Heuse: 69·3 für − 253° C)			
Anthracen	9·647	+ 22	4	1·252[1]	142·25	0·6	19[1]	W. Fischer
	9·647	− 195	2	1·303	136·6	3	8	
		− 273			135·8			
Benzoesäure	9·037	+ 16	4	1·322	92·3	1	23	
	9·037	− 79	4	1·351	90·3	1·1	22	
	9·037	− 195	3	1.385	88·1	1·1	10	
		− 273			87·4			
Salicylsäure	16·567	+ 17	4	1·437	96·1	0·4	22	
	16·567	− 79	3	1·467	94·1	0·2	16	
	16·567	− 195	4	1·495	92·3	0·4	10	
		− 273			91·7			
Benzylalkohol	13·626	+ 17	3	1·049 (fl.)[2]	103·0	0·2	26	
	13·626	− 79	4	1·178	91·7	0·4	13	
	13·626	− 195	7	1·214	89·0	0·2		
		− 273			88·1			
Benzaldehyd	16·969	− 81	7	1·238	85·66	1·0	26	E. Wünnenberg
	16·969	− 195	9	1·274	83·24	0·4	13	
		− 273			82·4			
Phenol[3]	13·582	+ 16	8	1·123	83·8	0·5	42	W. Fischer
	13·582	− 21	4	1·141	82·5	0·6	34	
	13·582	− 79	4	1·163	80·9	0·3	36	
	13·582	− 195	4	1·211	77·7	0·8	18	
		− 273			76·6			

Unter den substituierten Malonsäuren war die Heptylmalonsäure beim Zerbrechen des Gefässes auf dem Transporte durch Glassplitter verunreinigt worden. Als man die Säure zur Reinigung

[1]) W. Klemm, W. Tilk und S. v. Müllenheim (Z. anorg. Ch. **176**, 10. 1928) fanden $d_{25} = 1{\cdot}253$ und $\alpha \sim 22 \cdot 10^{-5}$ (+ 20 bis + 100° C). [2]) $d_0 = 1{\cdot}0607$; $d_{25} = 1{\cdot}0415$; Walden. [3]) Weiträumige Modifikation I. Vgl. S. 27.

aus Äther umkristallisierte, fand man eine höhere Dichte, als nach dem Umkristallisieren aus Benzol. Der letzte Wert fügt sich den übrigen gut ein. Die Ausdehnungskoeffizienten wurden bei den substituierten Malonsäuren nur für das erste und letzte Glied der Reihe bestimmt; da die beiden wenig verschieden sind, konnte man unbedenklich den Mittelwert überall zur Umrechnung auf den Nullpunkt benutzen.

Von den *aromatischen Stoffen* der Tabelle 8 bedarf das Phenol einer Bemerkung. Nach TAMMANN[1]) geht die aus dem Schmelzfluss erstarrte, weiträumige Form I direkt nur dann in die engräumige Formart II über, wenn unter stark erhöhtem Drucke gearbeitet wird. Bei normalem Druck ist die dichtere Formart nur auf dem Umweg über die Lösung zu erhalten; sie geht beim Erwärmen in die weiträumigere über. Ähnlich ist es nach TAMMANN auch bei anderen Stoffen; zu diesen ist nach unseren Erfahrungen wahrscheinlich auch die Stearinsäure zu rechnen und vielleicht auch der Äthyläther. Beim Phenol erfassten wir nur die weiträumigere Formart. Die Kristallart II des Phenols ist nach TAMMANN um etwa 3% dichter.

Anhang: Über die Ausdehnungskoeffizienten der untersuchten Stoffe. Für „einfache" feste Stoffe gilt nach GRÜNEISEN als Regel, dass die prozentische Volumzunahme zwischen absolutem Nullpunkt und Schmelzpunkt etwa 7·5 beträgt. W. KLEMM[2]) prüfte das Produkt aus kubischem Ausdehnungskoeffizienten und absoluter Schmelztemperatur, $\alpha \cdot T_S$, wobei aber α nicht über das ganze Gebiet, sondern nur zwischen etwa + 20 und + 150° C gemessen wurde. KLEMM fand für Halogenide mit Molekülgitter etwa 0·09, für Naphthalin und Anthracen 0·10; für Alkalimetalle 0·08, für zwei- bis dreiwertige Metalle 0·07 und für vierwertige Elemente 0·01 bis 0·02. Die zahlreichen neuen Messungen, die sich auf das Tieftemperaturgebiet zwischen −79 und −195° beziehen, geben weiteres Material. Das ist sehr erwünscht, weil es, soweit man sich mit Schätzungen begnügen will, von Messungen der Tieftemperaturdichten unabhängig macht. Allerdings muss man dabei sehr vorsichtig sein, weil, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, sich bisweilen die besondere Eigenart der Stoffe bestimmend äussert:

---

1) TAMMANN, Ann. Physik (4) **9**, 249. 1902. 2) W. KLEMM, Z. Elektrochem. **34**, 526. 1928.

	$\alpha \cdot T_S$		$\alpha \cdot T_S$
Kohlenwasserstoffe		Varia	
Benzol	0·10	Salicylsäure	0·08
Anthracen	0·11	Phenol	0·11
$C_{62}H_{162}$	0·10	Paraldehyd	0·07
		Orthokohlensäuremethylester	0·08
Alkohole		Monocarbonsäuren	
Octylalkohol	0·05	CH_2O_2	0·07
Dodecylalkohol	0·09	$C_2H_4O_2$	0·08
Hexadecylalkohol	0·07	$C_3H_6O_2$	0·09
Benzylalkohol	0·07	$C_4H_8O_2$	0·11
		$C_5H_{10}O_2$	0·08
Dicarbonsäuren		$C_8H_{16}O_2$	0·14
Malonsäure	0·07	$C_9H_{18}O_2$	0·08
Sebacinsäure	0·10	$C_{10}H_{20}O_2$	0·13
Hexylmalonsäure	0·10	$C_{12}H_{24}O_2$	0·13
Dodecylmalonsäure	0·09	$C_{16}H_{32}O_2$	0·09
		$C_{18}H_{36}O_2$	0·10
		Benzoesäure	0·09

Hiernach wird man im Durchschnitt etwa mit dem Produkt 0·10 rechnen können, aber beachten, dass z. B. die Alkohole und ferner die aliphatischen Säuren mit ungerader Kohlenstoffzahl mehrfach einen kleineren Wert geben. Sehr regelmässig verhalten sich nach Messungen von A. SAPPER die Halogenide der vierten Gruppe, obwohl deren Schmelzpunkte von -68° bis $+146^\circ$ steigen:

	$\alpha \cdot T_S$		$\alpha \cdot T_S$
CCl_4	0·11	$GeCl_4$	0·12
CBr_4	0·12	$SnCl_4$	0·10
$SiCl_4$	0·10	$SnBr_4$	0·09
$SiBr_4$	0·12	SnJ_4	0·10
$TiCl_4$	0·11		

Die $\alpha \cdot T_S$-Werte halogenärmerer Derivate sind nach SAPPER im allgemeinen kleiner; es mag sein, dass dies mit der Unsymmetrie dieser Moleküle zusammenhängt.

	$CHCl_3$	$CHBr_3$	CH_2Br_2	CH_2J_2	CH_3J	PBr_3	PJ_3
$\alpha \cdot T_S$	0·09	0·08	0·10	0·08	0·10	0·07	0·06.

Sehr viel kleiner sind die Produkte bei folgenden, ebenfalls meist von SAPPER gemessenen Elementen:

	Ca	Hg	Bi [1]	S	J
$\alpha \cdot T_S$	0·045	0·028	0·022	0·058	0·073.

[1]) Messung von W. FISCHER, vgl. vorangehende Abhandlung, S. 7.

Zusammen mit den übrigen Erfahrungen an Elementen gibt das ein ziemlich übersichtliches Bild, von dem W. KLEMM später an anderer Stelle berichten wird.

III. Das Prinzip der Additivität.

§ 1. Geradlinigkeit und Parallelismus der Volumenkurven.

In Fig. 1 ist eine Gesamtübersicht über die Raumbeanspruchung der von HEUSE und der in Hannover untersuchten Stofftypen gegeben. Die Nullpunktsmolvolumina der Kristalle sind in Abhängigkeit von der Zahl x der Kohlenstoffatome eingetragen; Verbindungsklassen, von denen nur ein Repräsentant untersucht wurde, sind fortgelassen und ebenso die Aldehyde, von denen nur eine geringe Anzahl gemessen wurde. In sämtlichen Fällen bestimmen die zusammengehörenden Stoffe gerade Linien. Dabei ist für die aliphatischen Verbindungen das Statistische des Befundes schon hier zu betonen; denn in den homologen Reihen oszillieren die Volumenwerte um Mittelwerte, freilich selbst bei den niederen Gliedern mit so kleinen Amplituden, dass man es auf der Zeichnung kaum erkennt; auf dieses Oszillieren wird später zurückzukommen sein. Das Hauptergebnis ist der statistische Nachweis der Geradlinigkeit und des Parallelismus. Bei den homologen n-Paraffinen, den einwertigen Alkoholen, den aliphatischen Mono- und Dicarbonsäuren und den substituierten Malonsäuren kann das Resultat angesichts der neueren röntgenographischen Erfahrungen über Kettenverbindungen nicht sehr überraschen. Aber es gilt auch für die aromatischen Stoffe vom Benzol bis zum Anthracen, denen sich raumchemisch das Äthylen anschliesst. Sämtliche auf aliphatische Stoffe bezüglichen Geraden sind innerhalb enger Grenzen parallel; aber die Neigung weicht ab von der Neigung der Geraden für aromatische bzw. ungesättigte Stoffe. Durch die Geradlinigkeit und den Parallelismus der zusammengehörigen Kurven ist die Zuständigkeit des Prinzips der Additivität für die Molvolumina kristallisierter Kohlenstoffverbindungen erwiesen. Ob die additiven Inkremente, deren Summierung die beobachteten Molekularvolumina ergibt, in einem Zusammenhang mit den Atomräumen der Elemente selbst stehen, wird im nächsten Kapitel erörtert werden. Hier war zunächst erwünscht, bei der Aussage über die Zuständigkeit des Prinzips der Additivität von jeder zeichnerischen Willkür frei zu sein, und es wurden deshalb die fünf Geraden für die aliphatischen Stoffe nach der Methode der kleinsten Quadrate aus-

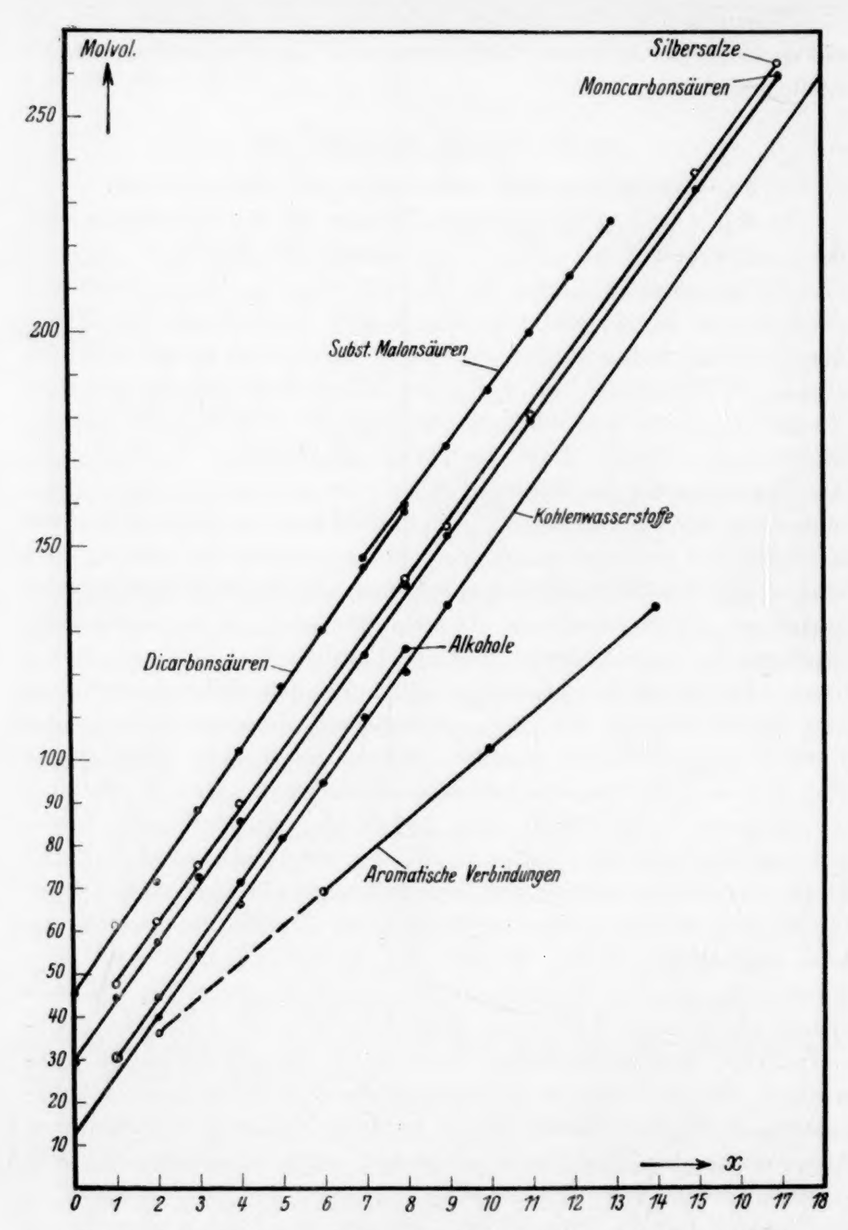


Fig. 1. Molvolumina organischer Verbindungen als Funktion der Anzahl der C-Atome.

gewertet. Dabei sah man bei den Kohlenwasserstoffen vom Methan ab, dessen Volumen ganz abseits steht und einer besonderen Erläuterung bedarf. Die Alkohole wurden zwischen C_1 und C_{12} berücksichtigt, die Monocarbonsäuren von C_1 bis C_9, die Dicarbonsäuren von C_3 bis C_{10} und die substituierten Malonsäuren von C_9 bis C_{14}. Massgebend war, dass in jeder homologen Reihe gleichviel gerade und ungerade Glieder in Rechnung gesetzt wurden[1]) und dass solche Teile der Reihen bevorzugt wurden, in denen die Messungen gehäuft sind. Die Geraden sind in der Figur so übereinander gezeichnet, dass die Differenz Alkohole/Kohlenwasserstoffe ein Sauerstoffvolumen bedeutet, die Differenz Monocarbonsäuren/Kohlenwasserstoffe das Volumen einer Carboxylgruppe[2]) und die Differenz bei den Dicarbonsäuren zwei Carboxylgruppen. In der folgenden Zusammenstellung sind diese Differenzen durch die Differenzen Δ der y-Werte der Gleichungen bestimmt, wobei wiederum nur solche Teile bevorzugte Bedeutung haben, die durch Messungen reichlich belegt sind. Das Hydroxylsauerstoffatom in den Alkoholen besitzt danach die Raumbeanspruchung 4·1. Den Carboxylgruppen kommen folgende Werte zu: 17·6, 17·5; 16·5, 18·3; 19·1, 18·4. Die Schwankungen dieser Zahlen geben ein Bild davon, bis zu welchem Masse die Forderung der Parallelität erfüllt ist; sie ist sehr vollkommen erfüllt zwischen den Kohlenwasserstoffen, den Alkoholen und den Monocarbonsäuren; die Gerade der Dicarbonsäuren divergiert und die der substituierten Malonsäuren konvergiert nach höheren Werten etwas. Dasselbe zeigen die Faktoren von x, als Tangenten der Neigungswinkel. Bei den Kohlenwasserstoffen, den Alkoholen und den Monocarbonsäuren besteht aber eine fast vierzifferige Übereinstimmung. Diese Beträge bedeuten das Volumen der Methylengruppe und zwar das mittlere; denn wie zu zeigen ist, kann man wegen der Oszillation zwei Extremwerte für die Methylengruppe unterscheiden.

In der folgenden Tabelle 9 finden sich für die homologen aliphatischen Reihen die Nullpunktsvolumina und deren Differenzen. Der durchschnittliche Mittelwert der Methylengruppe ergibt sich auch nach dieser Statistik, der etwas mehr Material zugrunde liegt als der graphischen Auswertung, in weitgehender Übereinstimmung der

---

[1]) Bei den Alkoholen lag als ungerades Glied nur der Methylalkohol vor; es wurde bei der Berechnung der Mittelwerte daher hier von dieser Bedingung abgesehen. [2]) Darunter ist hier und im folgenden stets die COO-Gruppe ohne Wasserstoff verstanden.

Mittelung der Volumwerte

Stoffklasse	$x = 1$ bedeutet:	Gleichung	Gleichung berechnet aus $x =$
Kohlenwasserstoffe	CH_4	$y = 12{\cdot}89 + 13{\cdot}658 \cdot x$	2 bis 9
Fettsäuren	CH_3COOH	$y = 30{\cdot}48 + 13{\cdot}648 \cdot x$	0 bis 4 und 7 bis 9
Dicarbonsäuren	Malonsäure	$y = 45{\cdot}80 + 14{\cdot}113 \cdot x$	1 bis 8
Substituierte Malonsäuren	„	$y = 53{\cdot}67 + 13{\cdot}324 \cdot x$	7 bis 12
Alkohole	CH_3OH	$y = 16{\cdot}99 + 13{\cdot}656 \cdot x$	1, 2, 4, 8, 12
		Mittel: $CH_2 = 13{\cdot}68$	

Werte der Einzelreihen zu 13·7. Eine unabhängige Bestätigung liefert der Kohlenwasserstoff $C_{62}H_{126}$ mit dem Nullpunktsvolumen 840. Subtrahiert man für $2H$, wie alsbald zu begründen, 11·6, so ergibt sich für CH_2 13·4. Es beweist dies, dass die Geradlinigkeit bis zu hochmolekularen Stoffen weitgehend fortbesteht. Als wahrscheinlichsten Wert für die Raumbeanspruchung der Methylengruppe betrachten wir somit **13·7**.

§ 2. Die Oszillationserscheinungen bei Volumwerten aliphatischer Stoffe.

Wie man aus der Tabelle 9 ersieht, sind die Volumdifferenzen Δ_v pro CH_2-Gruppe, sofern sie aus zwei unmittelbar benachbarten Gliedern gebildet sind, abwechselnd gross und klein. In Tabelle 9 sind ausser den Gesamtmittelwerten auch die Mittel dieser Extremwerte für die Methylengruppe aus den Kohlenwasserstoffen, den Dicarbonsäuren und den ersten Gliedern der Monocarbonsäurereihe abgeleitet; sie liegen bei **15·4** und **12·5**.

Tabelle 9.

Norm. Paraffine.

	Nullpunkts-Volumen	Δ_v
CH_4	30·65	
		(9·4)
C_2H_6	40·0	
		14·6
C_3H_8	54·6	
		11·8
C_4H_{10}	66·4	
		15·3
C_5H_{12}	81·7	
		12·9
C_6H_{14}	94·6	
		15·3
C_7H_{16}	109·9	
		10·9
C_8H_{18}	120·8	
		15·3
C_9H_{20}	136·1	

Gesamt-Mittel: 13·7

Mittel der Extremwerte: 15·1; 11·9

Einwertige norm. Alkohole.

	Nullpunkts-Volumen	Δ_v
CH_3OH	30·5	
		14·2
C_2H_5OH	44·7	
		13·3
C_4H_9OH	71·2	
		13·8
$C_8H_{17}OH$	126·4	
		13·6
$C_{12}H_{25}OH$	180·8	
		(14·8)
$C_{16}H_{33}OH$	240·0	

Gesamt-Mittel: 13·7

nach der Ausgleichsrechnung.

y für $x=0$	Δ[1]	y für $x=8$	Δ[1]	y für $x=12$	Δ[1]
12·89	—	122·15	—	176·79	—
30·48	COO = 17·6	139·66	COO = 17·5	194·26	(COO = 17·5)[2]
45·80	COO = 16·5	158·70	COO = 18·3	215·16	(COO = 19·2)[2]
53·67	(COO = 20·4)[2]	160·26	COO = 19·1	213·56	COO = 18·4
16·99	O = 4·10	126·24	O = 4·09	180·86	O = 4·07

Tabelle 9 (Fortsetzung).

Norm. Monocarbonsäuren.

	Nullpunkts-Volumen	Δ_v
CH_2O_2	29·1	
$C_2H_4O_2$	44·7	15·6
$C_3H_6O_2$	57·8	13·1
$C_4H_8O_2$	72·5	14·7
$C_5H_{10}O_2$	85·5	13·0
$C_8H_{16}O_2$	124·8	13·1
$C_9H_{18}O_2\,\beta$	140·9	(16·1)
$C_{10}H_{20}O_2$	152·5	(11·6)
$C_{12}H_{24}O_2$	179·9	13·7
$C_{16}H_{32}O_2$	233·4	13·4
$C_{18}H_{36}O_2$	260·0	13·3

Gesamt-Mittel: 13·7

Mittel der Extremwerte: 15·2; 13·1

Norm. Dicarbonsäuren.

	Nullpunkts-[3] Volumen	Δ_v
$C_2H_2O_4$	45·3	
$C_3H_4O_4$	61·4	16·1
$C_4H_6O_4$	71·6	10·2
$C_5H_8O_4$	88·3	16·7
$C_6H_{10}O_4$	102·1	13·8
$C_7H_{12}O_4$	117·6	15·5
$C_8H_{14}O_4$	130·2	12·6
$C_9H_{16}O_4$	145·2	15·0
$C_{10}H_{18}O_4$	158·1	12·9

Gesamt-Mittel: 14·1

Mittel der Extremwerte: 15·8; 12·4

Substituierte Malonsäuren.

	Nullpunkts-Volumen	Δ_v
$C_6H_{13}\cdot C_3H_3O_4$	147·0	
$C_7H_{15}\cdot C_3H_3O_4$	159·7	12·7
$C_8H_{17}\cdot C_3H_3O_4$	173·6	13·9
$C_9H_{19}\cdot C_3H_3O_4$	186·5	12·9
$C_{10}H_{21}\cdot C_3H_3O_4$	200·1	13·6
$C_{11}H_{23}\cdot C_3H_3O_4$	213·3	13·2
$C_{12}H_{25}\cdot C_3H_3O_4$	226·8	13·5

Gesamt-Mittel: 13·3

[1]) Berechnet aus der Differenz gegen die Werte der ersten Zeile (Kohlenwasserstoffe). [2]) Extrapoliert. [3]) Hier sind überall die von Balz bei 25° gemessenen Dichten zugrunde gelegt. Die Ausdehnungskoeffizienten sind von Sapper nur für die Säuren mit C_3 und C_{10} bestimmt. Zur Reduktion auf das Nullpunktsvolumen sind die zwischen beiden Ausdehnungskoeffizienten interpolierten α-Werte benutzt.

Die Differenzbeträge der Tabelle 9 sind für vier homologe Reihen in Fig. 2 als stark ausgezogene Kurven eingetragen, derart, dass jeder Punkt die Differenz des betreffenden Reihengliedes gegen das vorhergehende kennzeichnet, der erste Punkt der Kohlenwasserstoffkurve z. B. also den Volumenunterschied des Propans gegen das Äthan. Auf der Waagerechten ist die Anzahl n der in unverzweigter Reihe vorhandenen Kohlenstoffatome eingezeichnet, die sich überall, ausser bei den substituierten Malonsäuren, mit der Gesamtzahl der Kohlenstoffatome deckt. Es sind bei diesen Volumenoszilla-

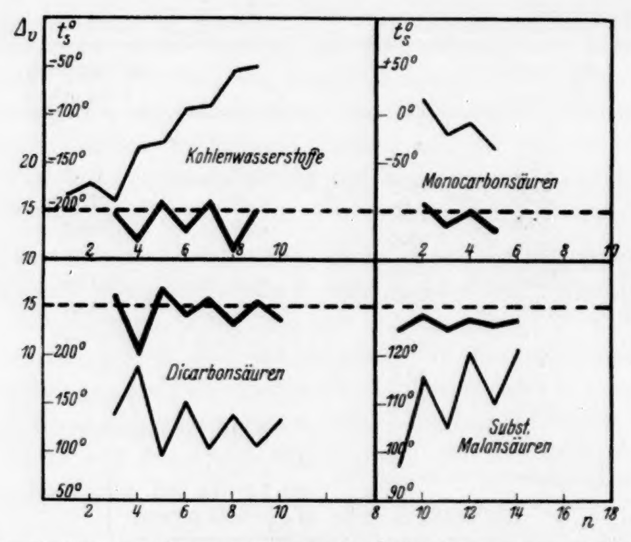


Fig. 2. Oszillation der Volumendifferenzen Δ_v (stark ausgezogene Kurven) und Schmelzpunkte t_s (dünn ausgezogene Kurven) bei einigen homologen Reihen.

tionen die Fälle auf dem Bild links, wo die geradzahligen Verbindungen das kleinste Volumen besitzen, von den homologen Reihen rechts zu unterscheiden, wo die ungeradzahligen Verbindungen die engräumigeren sind. Es ist wahrscheinlich kein Zufall, dass die endständig gleichen, also symmetrisch gebauten Stoffe sich hier als zusammengehörig erweisen (vgl. die Fig. 2 links); und andererseits die Monocarbonsäuren und die substituierten Malonsäuren mit unsymmetrischen Molekülen. Auch die Alkohole scheinen, soweit das Material den Schluss zulässt, sich wie die anderen unsymmetrischen Stoffe zu verhalten. Die Fig. 2 enthält zugleich die Schmelzpunktkurven. Bei allen vier Beispielen der Zeichnung ordnen sich die

höheren Schmelzpunkte den geradzahligen Verbindungen zu. Bei den Kohlenwasserstoffen und Dicarbonsäuren verlaufen Volumen- und Schmelzpunktskurven somit antibat; das sollte man auch erwarten; denn man wird geneigt sein, den vergleichsweise engeren Stoffen einen stärkeren Zusammenhalt im Gitter zuzuschreiben. Aber bei den unsymmetrischen Stoffen verlaufen wegen des Wechsels des Sinnes der Volumenoszillationen die Kurvenzüge symbat und hierfür könnte ein Erklärungsversuch ohne Eingehen auf das Ursächliche der Oszillationserscheinungen schwerlich gegeben werden.

Wie man im übrigen sieht, fallen die Höchstwerte der Volumendifferenzen in die Gegend von 15, wie das auch die Statistik zeigte; bei den höhermolekularen Stoffen werden die Amplituden kleiner, wie man das von allen Oszillationserscheinungen her kennt.

§ 3. Aromatische Stoffe.

Die Volumina der homologen aromatischen Stoffe sind, wie die Fig. 1 und die nachfolgende Zusammenstellung zeigen, von ihrem Kohlenstoffgehalt geradlinig abhängig.

$C_nH_{\frac{n}{2}+3}$	Nullpunkts-volumina	Differenz
C_2H_4	35·9 (Heuse)	
C_6H_6	69·3 (Heuse)	33·4
$C_{10}H_8$	102·5 (Heuse)	33·2
$C_{14}H_{10}$	135·8 (Fischer)	33·3

Als Differenz ergibt sich **33·3** *für die* C_4H_2*-Gruppe*. Von einer Oszillation ist nichts zu merken; die Alternierung erscheint spezifisch für die Stoffe mit Kettenmolekülen. Benzol kristallisiert rhombisch; Naphthalin und Anthracen kristallisieren monoklin. Dieser Unterschied der Kristallklasse bleibt aber ohne ersichtlichen Einfluss auf die raumchemische Gesetzmässigkeit. Das ist sicherlich nicht zu verallgemeinern; ohne Berücksichtigung des Polymorphismus wären die homologen aliphatischen Verbindungen raumchemisch weder experimentell zu erfassen, noch zu deuten. *Aber es schliesst, wie man sieht, ein kristallographischer Unterschied den unmittelbaren räumlichen Vergleich keineswegs immer aus.*

Es war bereits früher[1]) auf die präparativ-chemisch einigermassen absurd erscheinende Tatsache aufmerksam gemacht worden, dass sich

[1]) Lieb. Ann. 453, 267. 1927.

das Äthylen raumchemisch der homologen aromatischen Reihe anschliesst, dessen allgemeiner Formel $C_nH_{\frac{n}{2}+3}$ allerdings ja auch seine Zusammensetzung entspricht. Das jetzt vorliegende, vervollkommnete Versuchsmaterial der oben gegebenen Zusammenstellung bestätigt diese Zugehörigkeit zu der Reihe vollkommen.

§ 4. Vergleich der Nullpunktsvolumina der Kristalle mit solchen unterkühlter Flüssigkeiten.

In unserem Beobachtungsmaterial finden sich drei Beispiele:

	Nullpunktsvolumina	
	unterkühlt	kristallisiert
Iso-Pentan . . .	85·1	82·7 (HEUSE; —253° C)
Äthylalkohol .	46·1	44·7 (E. WÜNNENBERG)
Butylalkohol .	75·6	71·2 (E. WÜNNENBERG)

Diese glasig erstarrten Stoffe sind weiträumiger als die kristallinen. Hiernach könnte man vielleicht zunächst erwarten, dass die aus kritischen Dichten und aus Dichten von Flüssigkeiten rechnerisch auf den Nullpunkt extrapolierten Werte durchweg höher liegen als die bei tiefen Temperaturen für die Kristalle gefundenen; denn, wie bereits in der Einleitung zu der vorliegenden Abhandlung betont ist, liefern solche Extrapolationen, die das Hauptmaterial für die frühere zusammenfassende Arbeit über organische Stoffe gegeben hatten, die Dichten unterkühlter Flüssigkeiten, also der glasartigen Stoffe. Die Erwartung, dass die durch Extrapolation gefundenen Nullpunktsvolumina in den Fällen, in denen die Extrapolation überhaupt zu zulässigen Werten führt, grösser gefunden werden als die Kristallvolumina, trifft aber keineswegs immer zu. In den folgenden Beispielen sind die extrapolierten Volumina der amorphen Stoffe zum Teil auffällig nahe gleich den Kristallräumen (siehe nachfolgende Tabelle)

Für die Raumbeanspruchung dieser Stoffe scheint es also ziemlich gleichgültig, ob die Moleküle geordnet sind oder nicht. Die Schlüsse, die in den früheren Volumarbeiten auf Grund der extrapolierten Nullpunktsdichten dieser Stoffe gezogen sind, bleiben mithin ohne weiteres auf die Volumchemie der Kristalle übertragbar. Das ist nicht der Fall bei den höheren Gliedern der aliphatischen homologen Reihen: Die extrapolierten Nullpunktsvolumina der Flüssigkeiten sind hier

	Nullpunktsvolumina		Bemerkungen zur Extrapolation der Flüssigkeitsdichten
	der Kristalle	extrapoliert für unterkühlte Flüssigkeiten	
Äthylen	35·9	35·6	Aus $d_{kr} = 0·216$ (E. MATHIAS, C. A. CROMMELIN u. H. G. WATTS, Ann. Physik **11**, 347. 1929) nach VAN LAAR berichtet.
CO_2	25·9	25·3	
NH_3	19·7	19·2	Nach W. BILTZ, Nachr. Götting. Ges. 16. Juli 1926.
Cl	16·4	16·5	
Ameisensäure . .	29·1	29·1	
Essigsäure . . .	44·7	43·8	Nach W. BILTZ, Lieb. Ann. **453**, 271, 273. 1927.
Methylalkohol .	30·5	30·5	
N_2O	27·2	28·1	Nach E. L. QUINN, G. WERNIMONT, J. Am. chem. Soc. **51**, 2008. 1929.
N_2O_4	46·0	45·3	Aus d_{kr}

grösser als die Räume der Kristalle. Es ist natürlich sehr verlockend, dies mit der Form der Kettenmoleküle in Zusammenhang zu bringen; denn bei solchen beansprucht eine orientierte Packung weniger Platz als eine regellose, während das bei den einfachen Molekülen der ersten Kategorie weniger bedeutsam und bei streng kugelförmigen Molekülen nahezu belanglos wäre. Ein sehr gutes Beispiel für die höhere Raumbeanspruchung der amorphen Formart bildet die Reihe der Paraffine. Nach BILTZ[1]) ergab sich aus den extrapolierten Nullpunktsräumen der amorphen Stoffe für die Methylengruppe als Mittelwert 15. Die Messungen HEUSES an Kristallen lieferten den kleineren Mittelwert 13·7. SUGDEN[2]) hat ebenfalls die Berechnung der Nullpunktsdichten einer grossen Zahl organischer Flüssigkeiten vorgenommen. Seiner Abhandlung sind die nachfolgenden Werte (S. 38) für die Paraffine entnommen. Der Mittelwert stimmt vortrefflich zu dem von W. BILTZ erhaltenen.

Die Tabelle gibt über zwei sehr bedeutungsvolle Tatsachen Auskunft: 1. Der Unterschied zwischen den amorphen und den kristalli-

---

[1]) W. BILTZ, Lieb. Ann. **453**, 265. 1927. [2]) SUGDEN, J. chem. Soc. London **1927**, 1786.

	Nullpunktsvolumina der Paraffine		Differenzen der Werte nach SUGDEN
	nach HEUSE	nach SUGDEN	
C_2H_6	40·0	41·4	
			14·8
C_3H_8	54·6	56·2	
			13·4
C_4H_{10} . . .	66·4	69·6	
			14·3
C_5H_{12} . . .	81·7	83·9	
			16·9
C_6H_{14} . . .	94·6	100·8	
			14·9
C_7H_{16} . . .	109·9	115·7	
			15·1
C_8H_{18} . . .	120·8	130·8	
			14·9

sierten Paraffinen wächst mit steigender Kohlenstoffzahl. 2. Eine Oszillation ist beim amorphen Zustande nicht mit Sicherheit festzustellen. In Übereinstimmung mit anderen Autoren, insbesondere VERKADE, und in Übereinstimmung mit unserer früher über diesen Gegenstand geäusserten Auffassung[1]) stellen wir wiederum fest, dass das Oszillieren der Eigenschaften in homologen Reihen ein Charakteristikum, wenn nicht ein Spezifikum der Kristalle dieser Stoffe ist.

IV. Ermittlung der Elementarvolumina aus den Verbindungen. Prinzipien der konstitutiven Beeinflussung und der Gleichräumigkeit.

Das Ziel unserer Volumenarbeiten ist, nicht nur einen Zusammenhang der beobachteten Molekularräume mit Inkrementen von interpolatorischer Bedeutung zu schaffen, sondern eine Verknüpfung mit den wirklichen Atomräumen der konstituierenden Elemente; es geht damit also über die Zielsetzung früherer Untersuchungen hinaus.

Die Nullpunktsvolumina organischer Verbindungen waren bisher als Summen der folgenden Einzelvolumina gedeutet worden:

$C_{arom} = 5{\cdot}4$ (Volumen des Graphits).

$C_{aliph} = 3{\cdot}4$ (Volumen des Diamanten).

$H \quad = 5{\cdot}8$, d. h. dem halben Nullpunktsvolumen des elementaren Wasserstoffs.

O''[2]) (in Kohlensäure, Aldehyden und in der Carbonylgruppe) gleich dem vollen Nullpunktsvolumen des elementaren Sauerstoffs.

O'[2]) (in Alkoholen, Äthern, im Hydroxyl der Carboxylgruppe) etwa gleich einem Drittel des Nullpunktsvolumens des Sauerstoffs.

---

[1]) W. BILTZ und G. BALZ, Z. anorg. Ch. **170**, 342. 1928. [2]) Mit der Schreibweise O'' und O' soll hier dasselbe ausgedrückt werden wie in der Refraktometrie.

Nachdem im vorigen Kapitel gezeigt war, dass abgesehen von den höheren Gliedern homologer aliphatischer Reihen sich die Nullpunktsvolumina von Kristallen organischer Stoffe oft nur wenig von den Räumen der amorphen Stoffe, für welche die eben gegebene Unterteilung galt, unterscheiden, erscheint das Resultat auf das vorliegende Arbeitsgebiet zum Teil ohne weiteres übertragbar. Aber die Genauigkeit der nunmehr vorliegenden Messungen fordert eine nähere Untersuchung, inwieweit der bisher benutzte primitive Ansatz den gesteigerten Anforderungen standhält.

§ 1.

Hierbei sind zunächst zwei allgemeine Anmerkungen in Ansehung des Postulats contra et pro vorauszuschicken. Als bedenklich ist es zu vermerken, dass der Genauigkeitsgrad , mit dem wir über die Nullpunktsvolumina von Wasserstoff und Sauerstoff unterrichtet sind, zu wünschen übrig lässt. Herr KEESOM hatte die Freundlichkeit, uns die Werte zu nennen, die man zur Zeit als die zuständigen mit Vorbehalt bezeichnen kann; danach liegt das Wasserstoffnullpunktsvolumen unweit 11·6, d. h. die früher von uns benutzte Zahl bleibt ungeändert; das Sauerstoffnullpunktsvolumen kann zu 10·9, d. h. um 0·2 Einheiten höher als früher angenommen werden. Herr F. SIMON-Berlin machte uns ganz neuerdings darauf aufmerksam, dass die wahren Volumina wahrscheinlich um einige Einheiten in der ersten Dezimalen kleiner seien. Eine solche Unsicherheit war für den ersten Vergleich ohne Belang; aber, nachdem nunmehr die postulierten Summenwerte, die Molekularvolumina, zum Teil mit hoher Genauigkeit bestimmt sind, wäre es natürlich erwünscht, über die Atomvolumina mit der gleichen Genauigkeit Bescheid zu wissen.

Förderlich für unsere Betrachtungsweise waren indessen vor allem drei Ergebnisse aus der Zwischenzeit: Erstens hat die röntgenographische Untersuchung des Hexamethylbenzols[1]) unmittelbar die Vergleichbarkeit des aromatischen Kohlenstoffatoms mit dem des Graphits und der Kohlenstoffatome der Seitenketten mit dem Diamanten dargetan. Zweitens haben sich die Fälle gehäuft, wo die Raumbeanspruchung des Wasserstoffs in kristallisierten Verbindungen gleich der halben des Elements im Nullpunkte ist. Zu den älteren Beispielen der Verbindungen von Wasserstoff mit negativen Elementen gesellten sich überraschenderweise die typischen Metallhydride, in

[1]) KATHLEEN LONSDALE, Pr. Roy. Soc. London (A) **123**, 494. 1929.

denen Wasserstoff der negative Partner ist[1]. Es wurde bei dieser Gelegenheit nachdrücklich das Merkwürdige des Befundes betont, dass in vielen Fällen die Raumbeanspruchung von Wasserstoff in organischen Verbindungen, in Nichtmetallhydriden und in salzartigen Hydriden die gleiche, und zwar nahezu die halbe des festen elementaren Wasserstoffs bleibt. Die Aussage hat ein gewisses Analogon gefunden, insofern, als die aus bandenspektroskopischen Daten ermittelten Kernabstände zwischen Alkalimetallhydriden über die endothermen Hydride *HC*, *NH* usw. bis zu den Halogenwasserstoffen durchaus gleichmässig absinken, wonach also die grossen grundsätzlichen Unterschiede der chemischen Bindungsart für diese Linearabmessungen ziemlich unwesentlich erscheinen (vgl. Eucken, Lehrbuch der chem. Physik, S. 865).

Drittens ergab eine Untersuchung der Stickoxyde, über die an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden soll, dass auch hier der Sauerstoff entweder mit seinem vollen Volumen oder mit Teilbeträgen eingeht. Bei dieser Gelegenheit wurde zugleich ein neues Beispiel gefunden, wie man diese, wenngleich schon von den Klassikern der Raumchemie zugestandene, aber doch zunächst noch recht abenteuerlich erscheinende Einführung von ganzzahligen Bruchteilen der Summanden bzw. der Elementarvolumina kristallgeometrisch einordnen kann. Es gelingt dies zwangsläufig unter Beachtung des durch die Tatsachen gegebenen Prinzips der Gleichräumigkeit.

Fügt sich bei einer Reaktion dem Elementarbereiche eines Kristalls ein Atom des Fremdstoffs ohne Volumvermehrung des Elementarbereichs ein — solche Fälle sind völlig exakt belegt und früher ausführlich beschrieben — und erfolgt weiterhin bei der Umsetzung des Kristalls mit einem zweiten Atom des Fremdstoffs zu einer zweiten, höheren Verbindung eine Vermehrung des Volumens um das volle Atomvolumen des Fremdstoffs, so ist es trivial, dass die Berechnung der Raumbeanspruchung des Fremdstoffs in der zweiten Verbindung das Mittel zwischen dem vollen Atomvolumen und Null, d. h. das halbe Atomvolumen ergibt. Nach Messungen von W. Heuse einerseits, W. Fischer und E. Wünnenberg[2] andererseits ergibt sich für Stickstoff und seine Oxyde die folgende Tabelle:

---

[1] W. Biltz, Z. anorg. Ch. **174**, 42. 1928.

[2] Über die Messungen ist im November 1929 in der Chemischen Gesellschaft zu Göttingen vorgetragen worden. Die ausführlichere Veröffentlichung erfolgt in der Z. anorg. Ch.

	Nullpunkts-volumen	Δ	
N_2	27·4		
N_2O	27·2	− 0·2	
N_2O_2	38·2	11·0	≈ Nullpunktsvolumen des Sauerstoffs
N_2O_3	42·3	4·1	} 10·9 = Nullpunktsvolumen des Sauerstoffs
N_2O_4	46·0	3·7	
N_2O_5	49·1	3·1	

Das erste Sauerstoffatom tritt in den Stickstoffkristall ohne Volumänderung, das zweite mit seinem vollen Volumen ein; die subtraktive Berechnung des Sauerstoffvolumens in NO ergibt also das halbe Nullpunktsvolumen. Zwischen N_2O_2 und N_2O_5 beträgt die Volumvergrösserung soviel, wie ein volles Atomvolumen des Sauerstoffs, d. h. für jedes Atom im Durchschnitt ein Drittel. Weil dieser Teilbetrag neben den vollen Beträgen in den organischen Sauerstoffverbindungen häufig vorkommt, messen wir diesen einfachen anorganischen Beispielen Bedeutung zu. Eine Frage für sich bleibt das Ursächliche der Gleichräumigkeit.

§ 2. Raumbeanspruchung des aromatischen Kohlenstoffs, des Wasserstoffs und der Methylengruppe.

a) Das Volumen der C_4H_2-Gruppe beträgt nach Kapitel III 33·3. Die Summe der Atomvolumina: $4 \cdot 5{\cdot}4 + 2 \cdot 5{\cdot}8$ beträgt 33·2. Die Übereinstimmung ist also ausgezeichnet, wenn man die Steigung der in Fig. 1 für die aromatischen Kohlenwasserstoffe gezeichneten Geraden mit dem Volumen des Graphits und des Wasserstoffs auswertet. Aber sehr viel schlechter wird die Übereinstimmung, wenn man die Absolutbeträge der Volumina erstens von Benzol 69·3, zweitens von Naphthalin 102·5 und drittens von Anthracen 135·8 zur Aufstellung von drei Gleichungen[1]) mit den Unbekannten C_{ar} und H benutzt. Es folgt für C_{ar} 5·1; für H 6·4. Demnach erscheint also die Platzbeanspruchung des aromatischen Kohlenstoffatoms etwas kleiner als die im Graphitkristall, die des Wasserstoffs grösser als erwartet.

b) Die Frage nach der Raumbeanspruchung des Wasserstoffs in aliphatischen Verbindungen hängt aufs engste mit der der Methylengruppe zusammen. Man könnte zwar versuchen, offene Kohlenwasserstoffketten mit hydrierten Ringen zu vergleichen, also z. B. Hexan

[1]) Z. B.: $6\,C_{ar} + 6\,H = 69{\cdot}3$.

C_6H_{14} (Nullpunktsvolumen 94·6) mit Cyclohexan, C_6H_{12} (Nullpunktsraum 82·7), um so unmittelbar einen Volumenwert für Wasserstoff zu gewinnen. Die Differenz 11·9 entspricht in der Tat fast vollkommen dem für $2H$ erwarteten Wert 11·6. Es spricht für die Zulässigkeit dieser Subtraktion, dass das Methylenvolumen der cyclischen Verbindung 82·7/6 = 13·8 dasselbe ist, wie es sich im Mittel aus der Steigung aller aliphatischer homologer Reihen ableitet, wonach also der Ringschluss als solcher wenigstens in diesem Falle ohne raumchemischen Einfluss zu sein scheint. Aber eine Doppelbindung ist zweifellos von beträchtlichem Einfluss auf die Raumbeanspruchung, ein Vergleich von Äthan und Äthylen beispielsweise würde im Hinblick auf das Wasserstoffvolumen Unstimmigkeiten ergeben und somit kann man der Beweiskraft des Hexamethylenbeispiels allein einigermassen skeptisch gegenüberstehen.

Eine unmittelbare raumchemische Auswertung des Volumens vom Methan selbst ist leider nicht möglich; das experimentell sichergestellte Volumen ist viel zu gross, als dass es ohne weiteres mit anderweitigen Erfahrungen in Einklang gebracht werden könnte. Über eine mögliche Deutung dieser Sonderstellung des Methans vgl. Kapitel V.

Aber einen unabhängigen Weg zur Ermittlung des Methylenvolumens bieten die Methylderivate des Benzols. Die Subtraktion des Benzolvolumens 69·3 von den Räumen der Derivate ergibt die nachstehenden Beträge für CH_2.

	Nullpunkts-volumen[1]	CH_2-Volumen
Toluol	83·6	14·3
m-Xylol	98·2	14·5
Mesitylen . . .	111·3	14·0

Die weitgehende Übereinstimmung erweist, dass ein **beträchtlicher** Raumunterschied zwischen dem Volumen des aromatischen und des aliphatischen Wasserstoffs sicher nicht besteht; denn dann müsste der Betrag wesentlich von dem auf aliphatischem Gebiete gefundenen 13·7 bzw. den Extremwerten 12·5 und 15·4 abweichen. Nun kann man aber auch berücksichtigen, dass der aromatische Wasser-

[1]) Die Messungen finden sich in der Abhandlung von W. Heuse, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 271. 1930.

stoff wahrscheinlich etwas weiträumiger ist als der aliphatische und durch folgeweise Subtraktion des oben gefundenen Wertes 6·4 zunächst den Raum der aromatischen Radikale C_6H_5, C_6H_4 und C_6H_3 ermitteln, diese von den Räumen der Benzolderivate abziehen und so Volumina für die Methylgruppen erhalten. Es folgt aus:

Toluol	20·7
m-Xylol	20·8
Mesitylen	20·4.

Die additive Berechnung mit $C_{\text{Diamant}} = 3{\cdot}4$ und $H = 5{\cdot}8$ ergibt 20·8 in vortrefflicher Übereinstimmung mit dem Befund, und im Gegensatz zur CH_2-Gruppe in rein aliphatischen Verbindungen.

Über die Wasserstoffräume, die sich bei der Ableitung der Alkohole, Aldehyde, Ketone und Säuren aus den aliphatischen Kohlenwasserstoffen ergeben, wird im nächsten Paragraphen berichtet; sie geben den Normalwert 5·8. Damit vereinbar ist auch der Wert, der sich bei der Untersuchung fettsaurer Salze (vgl. die nächstfolgende Abhandlung) ergab.

Aus den Räumen der Methylbenzole folgt für das aliphatische C-Atom mit Sicherheit ein anderes, wesentlich kleineres Volumen, als es der Graphitkohlenstoff einnimmt. Aus naheliegenden Gründen wurde bisher das aliphatische C-Atom raumchemisch dem im Diamanten 3·4 gleichgesetzt. Bei dem kleinen Absolutbetrage ist es natürlich nicht leicht, hierfür durch Subtraktion grosser Molekularräume einen prozentisch leidlich sicheren Wert zu bestimmen. Rechnet man mit 3·4, so wird der Raumbetrag der Methylengruppe 15·0. Dieser Betrag findet sich je nach der Art der Auswertung angenähert oder exakt bei den Methylbenzolen; er findet sich ferner innerhalb der Fehlergrenzen genau verwirklicht in den extrapolierten Nullpunkträumen der unterkühlten homologen Paraffine. Aber er steht nicht im Einklang mit dem für die kristallisierten aliphatischen Homologen gefundenen Mittelwert. So kommt es, dass, wie schon in der Abhandlung von Heuse gesagt wurde, die beobachteten Volumina der Paraffine mit fortschreitender Molekulargrösse immer merklicher hinter den nach dem bisherigen Schema berechneten Werten zurückbleiben. Aber, wenn auch der Mittelwert für CH_2 kleiner ist als berechnet, so ist doch auffallend, dass der höhere Extremwert dem berechneten sehr nahe kommt. Graphisch wird das in Fig. 3 so ausgedrückt, dass die Teile der oszillierenden Realkurve abwechselnd der berechneten Geraden parallel und dagegen geneigt sind. Die Abweichung ist ersichtlich

durch die Engräumigkeit der ganzzahligen Glieder bedingt und sie bewirkt, dass die parallelen Teile des Kurvenzuges um so weiter gegen die berechnete Gerade verschoben sind, je häufiger die Alternierung sich vollzog. Die Inkremente für die CH_2-Gruppe betragen von Gerade zu Ungerade im Mittel 11·9 und das Problem der Deutung der

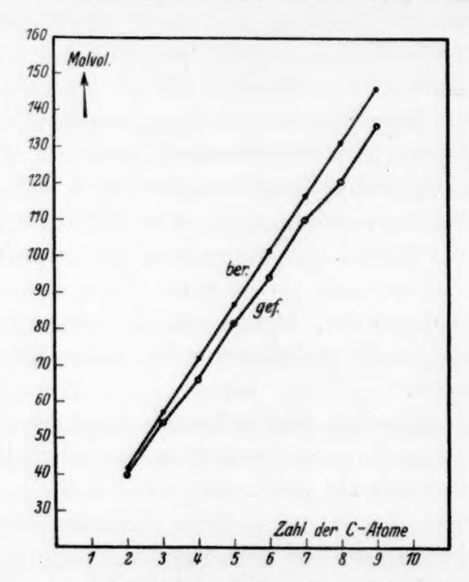


Fig. 3. Nullpunktsvolumina der *n*-Paraffine.

Abweichungen und der Oszillationserscheinungen spitzt sich somit dahin zu, eine Erklärung für die Verkleinerung dieses Volumbetrages zu finden; diese steht aber bisher noch aus.

§ 3. Raumbeanspruchung des Sauerstoffs.

a) Doppelt gebundener Sauerstoff. Die unmittelbarste Aussage folgt aus den Messungen des Kohlendioxyds. Heuse fand bei $-253°$ das Molvolumen 25·8. Subtrahiert man 3·4 und teilt durch 2, so ergibt sich für O : 11·2 gegenüber dem Nullpunktsvolumen des Sauerstoffs 10·9.

Die Differenz der Volumina zweier Wasserstoffatome und eines Carbonylsauerstoffatoms erhält man aus dem Vergleich von Aldehyden und von Aceton mit den entsprechenden Kohlenwasserstoffen. Der Volumenunterschied schwankt um den Nullwert, ist im Mittel aber positiv.

Volumenunterschied zweier Wasserstoffatome und eines Carbonyl-Sauerstoffatoms.

				Differenz
Aceton	55·2	Propan .	54·6	— 0·6
Acetaldehyd . .	38·3	Äthan . .	40·0	+ 1·7
Propionaldehyd	52·8	Propan .	54·6	+ 1·8
Butyroaldehyd .	66·4	Butan . .	66·4	0
Benzaldehyd . .	82·4	Toluol .	83·6	+ 1·2
				+ 0·8

Eben diese Feststellung, dass das Volumen eines organischen Stoffes sich nur wenig ändert, wenn man $2H$ durch O ersetzt, war eines der ersten Ergebnisse, die Kopp bei der Prüfung der Siedepunktsdichten fand. In unserem Falle ergibt die Subtraktion der zuständigen Nullpunktswerte:

$$2H - O = 11{\cdot}6 - 10{\cdot}9 = 0{\cdot}7$$

in weitgehender Übereinstimmung mit der Erfahrung und wir haben zu schliessen, dass ebenso wie im Kohlendioxyd auch in Aldehyden und Ketonen der Sauerstoff sein volles Nullpunktsvolumen behält. Das ist nur dann nicht der Fall, wenn eine Aldehydpolymerisation eintritt. So ist das Volumen des Paraldehyds 107·3 wesentlich kleiner als das Dreifache des Acetaldehyds 3 · 38·3 = 114·9. Die Deutung der Paraldehydkontraktion ist nicht ganz einfach, weil neben dem Wechsel der Bindungsart des Sauerstoffs noch die Ringschliessung in Betracht kommt; eindeutig liegt der Fall der Polyoxymethylendiacetate (vgl. am Schlusse dieser Abhandlung).

b) Alkoholsauerstoff. Der Abstand der Alkoholgeraden und der Paraffingeraden in Fig. 1 gibt den Volumwert des Alkoholsauerstoffs zu 4·1. Einen ähnlichen Betrag 4·5 findet man bei dem Vergleiche zwischen Benzylalkohol und Toluol. Unsere Messung am Phenol lässt sich nicht heranziehen, weil es nicht in seiner dichten Form vorlag.

c) Carboxylgruppe. Hier liegt ein besonders reiches Material an Beobachtungen der aliphatischen Mono- und Dicarbonsäuren vor, das noch durch ein Beispiel aus der Benzolreihe ergänzt wird.

	Zahl der Fälle	Nullpunktsvolumen
Aus Monocarbonsäuren : Kohlenwasserstoffen	8	17·5
Aus Dicarbonsäuren : Kohlenwasserstoffen	8	17·4
Aus substituierter Malonsäure : Kohlenwasserstoffen	6	(18·8)
Aus Benzoesäure : Benzol	1	(18·1)
		17·5

Zur Mittelung wurden die substituierten Malonsäuren nicht benutzt, weil sich (vgl. unten) hier anscheinend die Raumerweiterung durch die Verzweigung der Kohlenstoffkette etwas bemerkbar macht. Die additive Berechnung der Carboxylgruppe ergibt:

$$C_{\text{Diamant}} + \frac{1}{1}O + \frac{1}{3}O = 3{\cdot}4 + 10{\cdot}9 + 3{\cdot}6 = 17{\cdot}9.$$

Die weitgehende Übereinstimmung mit dem gefundenen Wert steht im Einklang mit den beiden verschiedenartigen Funktionen des Sauerstoffs in der Carboxylgruppe. Für das Sauerstoffatom bei den Alkoholen und das einfach gebundene der Carboxylgruppe begegnen wir ganz ähnlichen Beträgen, wie sie bei den höheren Stickoxyden gefunden wurden: solchen zwischen 3 und 4. Lehrreich war in diesem Zusammenhange die Messung des Orthokohlensäuremethylesters, in dem die einfach gebundenen Sauerstoffatome in der stärksten Weise gehäuft sind. Aus dem Volumen für $C(OCH_3)_4$ 102·0 folgt mit $C = 3{\cdot}4$ und $H = 5{\cdot}8$ für O' 3·8.

Zur Berechnung der Volumina des Äthyläthers und des Essigsäureanhydrids folgen wir, wie dies Kopp seinerzeit bei den Flüssigkeitsdaten getan hat, der Darstellungsweise dieser Stoffe, d. h. wir ziehen von den doppelten Räumen des Alkohols bzw. der Essigsäure den des Wassers 14·0 (etwa gleich dem Volumen der dichtesten Eisart) ab:

	Gefunden	Berechnet
Äthyläther	75·0 bzw. 75·8	2 · 44·7 — 14·0 = 75·4
Essigsäureanhydrid	75·7	2 · 44·7 — 14·0 = 75·4.

Das Wasservolumen erweist sich hier also als zuständig. Die Raumbeanspruchung des Sauerstoffs in der dichtesten Eisart fällt aber gemäss: $14 - 2 \cdot 5{\cdot}8 = 2{\cdot}4$ in dieselbe Grössenordnung wie die oben gefundenen Beträge für einfach gebundenen Sauerstoff.

§ 4.

Zwei Angaben lassen sich machen über den Einfluss der Bindungsart aliphatischen Kohlenstoffs auf die Raumbeanspruchung. Allerdings kann jede nur durch ein oder zwei Beispiele belegt werden; aber die betreffenden Messungen sind bei —253° (Heuse) bzw. —195° einwandfrei verlaufen. Die erste Angabe betrifft die verzweigten Ketten. Kristallisiertes Isopentan hat das Molvolumen 82·7; normales das Molvolumen 81·7. Die sperrige Molekülart braucht etwas mehr Platz als die gestreckte. Damit wird verständlich, dass in Fig. 1 die Gerade für substituierte Malonsäuren gegen die der unverzweigten Dicarbonsäuren ein wenig nach oben verschoben ist.

Die zweite Angabe betrifft das Äthylen. Das Molvolumen 35·9 kann entweder mit dem berechneten Werte 30·0 verglichen werden, wie er sich aus $CH_2 = 15·0$ ergibt; oder mit dem um $2H = 11·6$ verkleinerten tatsächlichen Volumen des Äthans $40·0 - 11·6 = 28·4$. In beiden Fällen erweist sich das Äthylen in Wirklichkeit als weiträumiger. Das Inkrement für die Doppelbindung beträgt demnach 6 bis 7·5 Einheiten. Schliesslich legt noch die volumchemische Zuordnung des Äthylens in der Geraden der Fig. 1 nahe, das Molvolumen mit den aus den aromatischen Verbindungen folgenden empirischen Werten für $C = 5·1$ und $H = 6·4$ zu berechnen; es ergibt sich 35·8 in Übereinstimmung mit der Erfahrung; aber es ist ganz fraglich, ob das mehr als eine formale Bedeutung hat. Als gesichertes Resultat entnehmen wir aber der wie immer gearteten Auswertung die Tatsache, dass die Doppelbindung sich als räumliche Vergrösserung, d. h. als „Lückenbindung" auswirkt. Ähnliches war bereits früher für die Doppelbindung und in verstärktem Masse für die dreifache Bindung als gültig erkannt worden.

§ 5.

Die wesentlichsten Ableitungen sind aus den vorangehenden Paragraphen in der nachfolgenden Zusammenstellung vereinigt.

Als Voraussetzung allgemeinster Art gilt dabei die Anwendbarkeit des Grundsatzes der Additivität. Spezielle Voraussetzungen sind in der letzten Spalte der Zusammenstellung vermerkt.

Das Resultat berechtigt zu der folgenden Aussage: Die Inkremente, durch deren Addition sich die Kristallvolumina organischer wasserstoff- und sauerstoffhaltiger Verbindungen berechnen lassen, stimmen weitgehend mit den Nullpunktsräumen der Elemente oder deren ganzzahligen Bruchteilen überein; es gleicht das Volumen des aromatischen Kohlenstoffs dem des Graphits, das des aliphatischen dem des Diamanten, das des Wasserstoffs dem halben Nullpunktsvolumen des Elementes, das des Sauerstoffs je nach Bindungsart dem vollen Nullpunktsvolumen des Elementes oder seinem Drittel; für das Methylenvolumen in homologen aliphatischen Reihen ist der empirische Wert 13·7 zuständig, dessen Zuordnung zu den Nullpunktsräumen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs noch aussteht.

Zusammenstellung.

	Volumen	Abgeleitet aus	Voraussetzung d. Ableitung
C_{ar}	5·4	C_4H_2, der Steigung der Geraden für aromatische Stoffe	$H_{ar} = 5{\cdot}8$
	5·1	Benzol, Naphthalin, Anthracen	—
	5·4	Nullpunktsvolumen des Graphits	—
CH_2	13·8	Cyclohexan	Einflusslosigkeit des Ringschlusses
	14·3	Methylbenzole	$H_{ar} = H_{aliph}$
	15·0	„	$H_{ar} = 6{\cdot}4$; $H_{aliph} = 5{\cdot}8$
	15·0	Unterkühlte flüssige Kohlenwasserstoffe	—
	15·4 } 13·7	Oberer, unterer und mittlerer Wert aus den oszillierenden	—
	12·5 }	aliphatischen Reihen	—
	15·0	Ber. aus $C = 3{\cdot}4$ und $H_2 = 11{\cdot}6$	—
H	5·95	Hexan und Cyclohexan	Einflusslosigkeit des Ringschlusses
	5·8	C_4H_2 aromatisch	$C_{ar} = 5{\cdot}4$ (Graphit)
	6·4	Benzol, Naphthalin, Anthracen	—
	5·7	Metallhydride	Vgl. Z. anorg. Ch. **174**, 43. 1928.
	5·6	Nichtmetallhydride	Vgl. Z. anorg. Ch. **174**, 43. 1928.
	~ 5·5	$NH_4^{\cdot}$ minus NH_3	Vgl. Z. anorg. Ch. **170**, 329. 1928. Die Beträge sind auf den Nullpunkt korrigiert
	5·8	Halbes Nullpunksvolumen von Wasserstoff	—
C_{aliph}	$\leqslant$ 5·4	C_4H_2 arom. und CH_2 aliph.	$H_{ar} = H_{aliph}$; $C_{ar} = 5{\cdot}4$
	4·0	CO_2	$O'' = 10{\cdot}9$
	3	Zahlreiche Carbide z. B. v. W *Fe*, V.	Gültigkeit des Metallvolumens in den Carbiden
	3·4	Diamantvolumen	—
O''	11·2	Kohlendioxyd	$C_{aliph} = 3{\cdot}4$
	10·8	Aldehyde und Ketone im Vergleich mit Kohlenwasserstoffen	$H_{aliph} = 5{\cdot}8$
	10·9	Nullpunktsvolumen des Sauerstoffs	—
O'	4·1	Alkohole im Vergleich mit Kohlenwasserstoffen	Hydroxylwasserstoff $= H_{aliph}$
	3·8	Orthokohlensäuremethylester	$C_{aliph} = 3{\cdot}4$; $H_{aliph} = 5{\cdot}8$
	2—3	Äthyläther, Essigsäureanhydrid	Vgl. Text S. 46

	Volumen	Abgeleitet aus	Voraussetzung der Ableitung
O'	3·6	$^1/_3$ Nullpunktsvolumen von Sauerstoff	—
CO_2''	17·5	Homologe Reihen der Mono- und Dicarbonsäuren	$H_{\text{Ion}} = H_{\text{aliph}}$
	17·9	Ber. aus $C = 3·4$; $O'' = 10·9$; $O' = 3·6$	—
$=$	Volumenvergrösserung um 6—7·5 Einh.	Äthylen	Vgl. Text S. 47
$\equiv$	Volumenvergrösserung um 12 Einheiten	Nullpunktsvolumen flüssigen Acetylens	Vgl. Lieb. Ann. **453**, 266. 1927
Verzweigung der C-Kette	Raumvergrösserung	Isopentan; substituierte Malonsäuren	—

An einigen Beispielen wird schliesslich gezeigt, wie genau man praktisch mit den vereinfachten Angaben des obigen Satzes:

$$C_{\text{ar}} = 5·4;\ C_{\text{aliph}} = 3·4;\ H = 5·8;\ O'' = 10·9;\ O' = 3·6$$

die Wirklichkeit wiedergeben kann. Dabei ist von einer Berechnung der höheren Glieder der homologen aliphatischen Reihen abgesehen, weil dies nur eine Umkehr der Ermittlung des empirischen Inkrements 13·7 für CH_2 bedeuten würde.

	gef.	ber.	Δ		gef.	ber.	Δ
Methylalkohol . . .	30·5	30·2	+ 0·3	Benzol	69·3	67·2	+ 2·1
Äthylalkohol . . .	44·7	45·2	— 0·5	Naphthalin	102·5	100·4	+ 2·1
Äthan	40·0	41·6	— 1·6	Anthracen	135·8	133·6	+ 2·2
Ameisensäure . . .	29·1	29·5	— 0·4	Toluol	83·6	82·2	+ 1·4
Essigsäure	44·7	44·5	+ 0·2	Xylol	98·2	97·2	+ 1·0
Aceton	55·2	55·9	— 0·7	Mesitylen	111·2	112·2	— 1·0
Acetaldehyd	38·3	40·9	— 2·6	Äthylbenzol	97·7	97·2	+ 0·5
Äthyläther	75·8	75·2	+ 0·6	Propylbenzol . . .	116·2	112·2	+ 4·0
				Benzaldehyd	82·4	81·5	+ 0·9

Bei den aliphatischen Reihen sind die berechneten Volumina im allgemeinen etwas grösser als die gefundenen, bei den aromatischen sind sie um ein bis zwei Einheiten kleiner. Diese Abweichungen übersteigen in vielen Fällen die Versuchsfehler, was bei den die Individualität der Stoffe nur zum Teil berücksichtigenden vereinfachten Grundlagen der Näherungsrechnung nicht überraschen kann.

Der Inhalt des vorliegenden Kapitels bedarf noch eines Vergleichs mit älteren und andersartigen Ergebnissen.

Zunächst ist eine weitgehende Bestätigung und Sicherung der früheren Resultate von W. Biltz erreicht. Als neu und für den kristallinen Zustand kennzeichnend treten hier im wesentlichen nur die Oszillationserscheinungen hinzu.

Zweitens ist, auch hier wiederum abgesehen von der Oszillation, eine weitgehende Übereinstimmung mit dem Sinne der in der älteren Literatur an Flüssigkeiten gefundenen Raumregeln ersichtlich, wenngleich bei diesen der Zusammenhang mit den Räumen der Elemente und deren Modifikationen kaum oder gar nicht zutage treten konnte.

Ein weiterer Zusammenhang besteht begreiflicherweise mit der Atomrefraktion, und zwar derart, dass die vergleichbaren Konstanten im allgemeinen symbat gehen:

	R_D	V_0
C_{ar}	3·27 ↑	5·4 ↑
C_{aliph}	2·42	3·4
≡	2·40 ↑	12 ↑
=	1·73	6
O''	2·21 ↑	10·9 ↑
O' (Äther)	1·64	} 3—4
O' (Hydroxyl) .	1·52	

Aber viel merkwürdiger und verlockender ist schliesslich noch ein Zusammenhang zwischen Raumgrössen und Energiegrössen. Nach Fajans und Grimm sind die Trennungswärmen einzelner organischer Bindungen nahezu additiv[1]). Der Vergleich mit der Raumbeanspruchung (Summe der Atom-Raumbeanspruchung und der Inkremente) führt zu folgendem auffälligen Parallelismus:

Bindungsart	Trennungsenergie in kcal	Raumbeanspruchung in Kubikzentimeter
$C—H$ (aliph.)	92	9·2
$C—H$ (arom.)	101 ↓	11·2 ↓
$C—O$ (Alkohole, Äther) .	92	7·3 (im Mittel)
$C=O$	188 ↓	14·3 ↓
$C—C$ (aliph.)	71	6·8
$C—C$ (arom.)	96	10·8
$C=C$ (aliph.)	125	13
$C\equiv C$ (aliph.)	166 ↓	~ 19 ↓

[1]) Vgl. A. Eucken, Lehrb. d. chem. Physik 1930, S. 880.

Bei gleichen Atomen, aber verschiedenen Bindungsarten geht die Raumbeanspruchung den Energiegrössen symbat; man könnte beinahe von einer Proportionalität sprechen. Eine räumliche Lockerung würde unter sonst gleichen Umständen eine entgegengesetzte Wirkung auf die Trennungsarbeit ausüben[1]). Nun sind aber die Umstände nicht gleich, weil die Bindungen verschieden sind. Überdies ändern sich die inneratomaren Abstände wenigstens teilweise umgekehrt wie die Raumbeanspruchung; so ist z. B. nach röntgenographischen Untersuchungen der Abstand zwischen zwei C-Atomen bei aromatischer Bindung *kleiner* als bei aliphatischer. Die trotzdem *grössere* Raumbeanspruchung der aromatischen Bindung dürfte ihre Ursache in den im Überschuss vorhandenen Elektronen haben. Wir möchten indessen keinen Versuch machen, dies auszudeuten, halten aber den zutage getretenen Zusammenhang nicht für zufällig.

V. Hypothetisches.

Zur Erörterung stehen das *mittlere Volumen der Methylengruppe* aus oszillierenden Reihen und das *Nullpunktsvolumen des Methans.*

Die Meinung, dass die Oszillationserscheinungen mit dem Polymorphismus zusammenhängen, hat wohl als erster Tammann[2]) vertreten. Nachdem röntgenographisch die Existenz gestreckter Ketten in den höheren aliphatischen Verbindungen sichergestellt war, hat man sich besonders in der britischen und französischen Literatur ungewöhnlich oft mit der Frage beschäftigt, von welcher Eigenschaft der Ketten das Auftreten der kristallographisch verschiedenen Modifikationen bedingt sei. Vornehmlich handelt es sich dabei um die Kräfte an den Kettenenden und die Neigung der Ketten zur Basis. Aber, wie es scheint, ist die Frage noch in keinem einzigen Falle endgültig befriedigend so gelöst, dass nicht nur das Vorhandensein einer Oszillation grundsätzlich verständlich wird, sondern dass auch ihre verschiedenen Auswirkungen in eindeutigen Zusammenhang gebracht werden können. Am anschaulichsten ist wohl eine Deutung der Mes-

---

[1]) Dieser Gedanke liegt ja den sehr zahlreichen, aber nie recht befriedigend verlaufenden Versuchen zugrunde, einen Zusammenhang zwischen Bildungswärme (im gewöhnlichen Sinne) und Volumenveränderung bei festen Stoffen aufzufinden. Einige Versuche der Art sind in den Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math.-physik. Kl. 16. Juli 1926, Kap. IV, 4 erwähnt. [2]) Tammann, Z. anorg. Ch. **109**, 221. 1920.

sungen von Caspari[1]) durch A. Müller[2]). In Fortsetzung der Müllerschen Entwicklung kann man sich eine Deutungsmöglichkeit der Raumoszillation mit folgenden schematischen Zeichnungen verschaffen[3]) (Fig. 4): Rechts sind zwei parallele, gegen die Basis geneigte Ketten gezeichnet. Der Flächen- und entsprechend der Raumzuwachs alterniert; die geradzahlige Verbindung ist engräumiger als die ungeradzahlige; Atom 2 liegt näher an Atom 1′ als Atom 3 an Atom 2′ usw. Die Alternierung verschwindet, wenn die Kettenachse senkrecht zur Basis steht (vgl. Figur links), wobei die Gesamtfläche aber kleiner bleibt, als wenn sie aus lauter Quadraten der rechtsgezeichneten Figur bestünde. Eine weitere, ebenfalls durch die Figur veranschau-

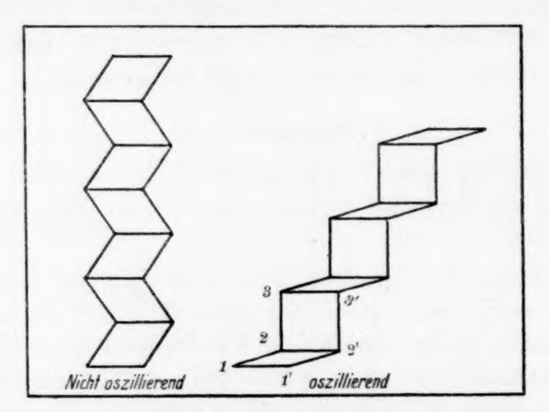


Fig. 4.

lichte Möglichkeit alternierender Raumbeanspruchung würde unabhängig von der eben genannten Möglichkeit durch einen Wechsel des Neigungswinkels zwischen Gerade und Ungerade geboten. Die höheren Mono- und Dicarbonsäuren sind monoklin; hier wäre also die Voraussetzung für beide Erklärungsmöglichkeiten erfüllt. Die Kohlenwasserstoffe $C_{29}H_{60}$ (A. Müller) und $C_{35}H_{72}$ (I. Hengstenberg) sind aber rhombisch, womit die Möglichkeit des Bildes wegfällt; indessen weiss man über die geradzahligen Nachbarn dieser Kohlenwasserstoffe nichts Bestimmtes. Auch sind diese sehr hochmolekularen Vertreter

[1]) Leider besteht gerade hier — es handelt sich um Dicarbonsäuren — eine experimentelle Unstimmigkeit (vgl. S. 25), die unglücklicherweise sogar den Sinn der Oszillation betrifft. [2]) A. Müller, Pr. Roy. Soc. London (A) **124**, **317**. 1929. [3]) Sämtliche Atome sind in der Zeichenebene liegend zu denken.

der Reihe für die Oszillationsuntersuchung wenig geeignet, weil die Alternierung, soweit man wenigstens aus der Schmelzpunktskurve schliessen darf, hier bereits aufhört, oder mindestens stark abklingt[1]). Bei den niederen Kohlenwasserstoffen (C_5, C_6, C_8) bestehen nach McLennan und W. C. Plummer[2]) rhombische und monokline Modifikationen. Es scheint ganz ungewiss, ob das gegebene geometrische Schema der Ketten die Ursache der Oszillation wirklich und ausschliesslich trifft, oder ob nicht polare oder geometrische Eigenschaften der Kettenendigungen entscheiden.

Heuse bestimmte das Molvolumen des Methans bei -253° zu 30·65 mit einer Genauigkeit von etwa 0·1%. Nach den Atomräumen aus Kapitel IV berechnet sich 26·6, also ein um 15% zu niedriger Wert. Diese völlig aus dem sonstigen Fehlerbereiche herausfallende Abweichung bedarf einer besonderen Erklärung. Nun hat sich K. Wohl[3]) zunächst allerdings nur für Flüssigkeiten dahin ausgesprochen, es seien die insbesondere für Helium, Wasserstoff und Neon abnorm hohen Nullpunktsvolumina auf die Wirkung einer die Flüssigkeitsmoleküle in ihrem Zusammenhalt lockernde Nullpunktsenergie zurückzuführen. Ferner betrage die Nullpunktsenergie einen um so merklicheren Teil der potentiellen Energie, je kleiner, leichter und symmetrischer die Moleküle seien. Das Methan steht hiernach etwa zwischen Stickstoff und Neon. Danach scheint es nicht unmöglich, den angedeuteten Einfluss beim Methan zu vermuten. Im Einklang damit stünde, dass bei jeder Benachteiligung oder Zerstörung der Molekülsymmetrie, sei es durch Fremdalkyl, durch Sauerstoff oder, wie A. Sapper fand, durch Halogen, das Volumen des Substitutionsproduktes das normale wird. Trifft die Hypothese das richtige, so heisst das: unsere Forderung, man müsse die Volumina der Kristalle bei $T=0$ vergleichen, war zu eng; die Idealbedingung wäre Ausschaltung auch der Nullpunktsenergie.

VI. Anwendungen.

Wie man ein Nullpunktsmolekularvolumen aus den Atomräumen und den Inkrementen findet, ist in Kapitel IV geschildert; wie man ein bei Zimmertemperatur beobachtetes Molekularvolumen, falls der Schmelzpunkt des Stoffes bekannt ist, näherungsweise auf den Null-

[1]) I. H. Hildebrand und A. Wachter, J. Am. chem. Soc. 51, 2487. 1929.
[2]) McLennan und W. C. Plummer, Trans. Roy. Soc. Canada (3) 21, Sect. III, 99. 1927. [3]) K. Wohl, Z. physikal. Ch. (B) 2, 104. 1929.

punkt reduzieren kann, ist im Anhang zu Kapitel II gezeigt. Hier soll noch ein Beispiel an einem praktischen Fall gegeben werden. H. STAUDINGER und Mitarbeiter[1]) haben bei 20° die Dichten der von ihnen dargestellten Polyoxymethylendiacetate der allgemeinen Formel

$$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O(CH_2O)_n.\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

gemessen und die Schmelzpunkte bestimmt. Zur Umrechnung der Molekularvolumina wählen wir den für das Intervall zwischen dem Schmelzpunkte und dem Nullpunkt für polymere Aldehyde geltenden Reduktionsbetrag von etwa 8% und rechnen von 20° auf den Nullpunkt mit einem entsprechenden Bruchteil dieses Wertes um.

n	Nullpunkts-volumen	CH_2O	Oxymethylendiacetate—Essigsäureanhydrid n
8	233		20
9	254	21	20
15	379	21	20
17	419	20	20
19	454	18	20

Bei dieser homologen Reihe folgt aus den Differenzen der einzelnen Glieder das Nullpunktsvolumen des gebundenen Formaldehyds zu 21 bis 18. Man kann diesen Wert kontrollieren, wenn man von den Nullpunktsräumen der Verbindungen das von E. WÜNNENBERG bestimmte Nullpunktsvolumen des Essigsäureanhydrids, 76, abzieht und mit n teilt. Man findet unterschiedslos 20.

Das Molekularvolumen des Formaldehyds berechnet sich aus

$$\begin{array}{r} CH_2 = 15{\cdot}0 \\ O'' = 10{\cdot}9 \\ \hline \text{zu } 26 \end{array} \quad \text{oder aus} \quad \begin{array}{r} CH_2 = 15{\cdot}0 \\ O' = 3{\cdot}6 \\ \hline \text{zu } 19. \end{array}$$

Eine sehr befriedigende Übereinstimmung besteht zwischen dem gefundenen und dem zweiten berechneten Wert. Es handelt sich in den Oxymethylengruppen also nicht um Carbonylsauerstoff, sondern um einen wie im Äther gebundenen Sauerstoff. Eben dies fand STAUDINGER.

Abschliessend lässt sich folgendes sagen:

Zur Beschreibung der Raumbeanspruchung organischer Kristalle ist das Prinzip der Additivität allgemein, und zwar in vielen Fällen

[1]) H. STAUDINGER, Lieb. Ann. **474**, 172, 182. 1929.

statistisch exakt innerhalb der Beobachtungsfehler gültig. Die Berechnung der Raumbeanspruchung der Verbindungen aus den Räumen der Elemente ist nur näherungsweise möglich. Indessen geht die Näherung im allgemeinen so weit, dass die Übereinstimmung von Wirklichkeit und Berechnung nicht als Zufall angesehen werden kann.

Das Ergebnis geht über die Resultate früherer Autoren insofern hinaus, als es sich auf Kristalle und nicht auf Flüssigkeiten bezieht und weil es den mehr oder weniger geglückten Versuch in sich schliesst, die Berechnung auf die Raumbeanspruchung der Atome und nicht auf empirische Inkremente zu beziehen. Es mag sein, dass gelegentlich die Konstitutionsforschung von den vorliegenden Erfahrungen Gebrauch machen kann; aber näher liegt uns ihre Verwertung zur Erkundung der Volumina mineralischer Kristalle. Schliesslich bietet das Vorgetragene in mancher Hinsicht Problematisches, und es würde wahrscheinlich nützlich sein, wenn die Gittertheorie in ihrer weiteren Entwicklung sich der vorliegenden, durch die Tatsachen gegebenen Fragestellungen annähme.

Hannover, Technische Hochschule.
Göttingen, Universität.

Über Molekular- und Atomvolumina. 26[1]).

Die Molekularvolumina einiger Silber- und Kaliumsalze von einbasischen Fettsäuren.

Von

Werner Fischer und **Alfred Lemke.**

(Aus dem Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover.)

(Eingegangen am 19. 7. 30.)

Es werden die Dichten von neun Silber- und drei Kaliumsalzen von normalen einbasischen Fettsäuren bei Zimmertemperatur und —78° bestimmt. Die Messung erfolgt pyknometrisch mit Toluol als Sperrflüssigkeit. Die Molekularvolumina der gemessenen Salze werden im Sinne der Biltzschen Raumchemie betrachtet. Vgl. dazu besonders die vorangehende Abhandlung.

Im Zusammenhang mit der Problemstellung der voranstehenden Abhandlung, die unter anderem den Verlauf der Molekularvolumina in einigen homologen aliphatischen Reihen unter den Gesichtspunkten der Biltzschen Volumenregeln[2]) behandelt, interessierte es, diesen Verlauf auch bei den Salzen einer solchen Reihe zu untersuchen. Nach Messungen Schröders[3]) schien es so, als ob die Silbersalze der einbasischen normalen Fettsäuren keine Volumenoszillationen zeigten, im Gegensatz zu den kristallisierten freien Fettsäuren und allen anderen untersuchten Reihen. Das war auffällig, doch lagen analoge Beobachtungen von Trillat[4]) vor, der in der homologen Reihe der Bleiseifen röntgenographisch eine regelmässige Zunahme der Abstände der Identitätsebenen feststellte, was ebenfalls im Gegensatz zu dem Befund bei den freien Fettsäuren steht. Es konnte vermutet werden, dass dieses Fehlen der Oszillation bei den Salzen damit im Zusammenhang stände, dass diese nur in einer Modifikation auftreten[5]), während bei den Gliedern fast aller anderen homologen Reihen zum Teil ziemlich komplizierte Polymorphien vorliegen. Es

---

[1]) Abhandlung 25: W. Biltz, W. Fischer und E. Wünnenberg, Z. physikal. Ch. (A) **151**, 13. 1930. [2]) Siehe besonders W. Biltz, Nachr. Götting. Ges. Math.-phys. Kl. 16. Juli 1926. W. Biltz, Lieb. Ann. **453**, 259. 1927. [3]) H. Schröder, Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**, 848 und 1871. 1877. [4]) J. J. Trillat, Ann. Physique (10) **6**, 75. 1926. [5]) Bei den Kaliumsalzen der Fettsäuren fand Piper (J. chem. Soc. London **1929**, 234) keine Andeutung für das Auftreten mehrerer Modifikationen.

würde das im Einklang mit der Tammannschen Erklärung[1]) des Oszillierens stehen. Als Beitrag zu dieser Frage wurden die Dichten einiger Silbersalze bestimmt.

In der voranstehenden Abhandlung war gefunden worden, dass in allen untersuchten homologen Reihen das Mittel der Volumenzunahme pro CH_2-Gruppe sehr nahe gleich 13·7 ist. Zur Entscheidung, ob dies auch bei Salzen der Fall ist, wurden ausser den Silbersalzen noch einige Kaliumsalze von Fettsäuren gemessen, und zwar möglichst weit auseinanderliegende Glieder, damit eine grosse Differenz gemessen werden konnte. Schliesslich ergab sich die Möglichkeit, durch Vergleich dieser Salze mit den freien Säuren den Einfluss zu studieren, den das Volumen durch den Ersatz von Wasserstoff durch Silber bzw. Kalium erleidet.

Präparate.

Das zur Prüfung des Messverfahrens benutzte Kaliumchlorid war ein reines Handelspräparat, das geschmolzen und gepulvert wurde.

Die zur Darstellung der Salze benutzten Fettsäurepräparate waren die gleichen, die in der vorangehenden Abhandlung beschrieben sind. Silberacetat wurde nach Redtenbacher und Liebig[2]) dargestellt durch Fällen einer Mischung von Eisessig und etwa der doppelten Menge 10%igen wässerigen Ammoniaks mit Silbernitratlösung; es wurde aus heissem Wasser umkristallisiert. Ähnlich wurden nonyl- und caprinsaures Silber bereitet, nur nahm man verdünntere Lösungen und nur soviel Ammoniak, wie etwa zur Bildung des Ammoniumsalzes notwendig war. Die Fällung erfolgte in der Siedehitze, gewaschen wurde mit heissem Wasser. Die übrigen Silbersalze wurden aus alkoholischer Lösung des Ammoniumsalzes mit einem geringen Unterschuss gesättigter alkoholischer Silbernitratlösung in der Hitze gefällt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Die dazu benötigten Ammoniumsalze wurden durch Einleiten von Ammoniakgas in eine ätherische Lösung der Fettsäure bis zum vollständigen Abdunsten des Äthers gewonnen[3]).

Sämtliche Silbersalze wurden vor der Verwendung über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur im Vakuum getrocknet; Gewichtskonstanz war spätestens nach 24 Stunden erreicht. Die Salze waren sehr feinteilig und luden sich beim Reiben elektrisch auf; am unangenehmsten traten diese Erscheinungen beim Butyrat und Laurat auf.

Damit der Einfluss der Abscheidungsform auf die Dichte beurteilt werden konnte, wurde ein Teil des Silberpalmitatpräparats in alkoholischem Ammoniak gelöst, die Lösung an der Luft eingedunstet und derRückstand wie oben getrocknet. Die Dichte dieses umkristallisierten Präparats stimmt gut mit der des gefällten überein (siehe Tabelle 2).

---

[1]) G. Tammann, Z. anorg. Ch. **109**, 221. 1920. [2]) Redtenbacher und Liebig, Lieb. Ann. **38**, 130. 1841. [3]) Vgl. W. Biltz und G. Balz, Z. anorg. Ch. **170**, 337. 1928.

Kaliumpalmitat und -stearat standen von einer früheren Untersuchung[1]) aus dem hiesigen Institut zur Verfügung. Sie enthielten — entsprechend ihrem etwas zu geringen Kaliumgehalt (siehe Tabelle 2) — etwas Wasser, dessen Einfluss auf die Dichten der Präparate unberücksichtigt blieb, weil diese sehr nahe bei 1 liegen. Bei der Herstellung des Kaliumacetats wurde Wert darauf gelegt, nicht durch Entwässerung eines Hydrats dazu zu gelangen, weil man bei Abbauprodukten oft zu grosse „Pseudovolumina" findet[2]). Es wurde deshalb Kaliumcarbonat in 20% Überschuss einer 96%igen Essigsäure gelöst und über freier Flamme zur Trockne gedampft. Die dabei erhaltenen Krusten wurden weiter bei 140 bis 150° in der Trockenpistole über Ätznatron getrocknet und waren nach einigen Stunden gewichtskonstant. Zur Dichtebestimmung wurde das Präparat unter Toluol eingewogen; es war nicht so hygroskopisch, dass während des Einfüllens in das Toluol eine störende Gewichtszunahme zu befürchten gewesen wäre.

Zur Analyse wurde das Silberacetat in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure gefällt. In den anderen Silbersalzen wurde der Silbergehalt einfacher durch Verglühen bestimmt. Kaliumpalmitat und -stearat wurden in heissem Wasser gelöst, nach dem Abkühlen zur Lösung der beim Titrieren frei werdenden Fettsäuren mit Äther überschichtet und dann mit $^1/_{10}$ norm. *HCl* auf den Umschlag von Methylorange titriert. Im Kaliumacetat wurde das Kalium durch Abrauchen mit Schwefelsäure bestimmt.

Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 2 aufgenommen.

Dichtemessungen.

Es wurde zunächst versucht, die Dichten nach dem Volumeterverfahren[3]) mit Wasserstoff als Sperrgas zu messen, weil man danach bei sehr tiefen Temperaturen messen und mit geringer Extrapolation auf das Nullpunktsvolumen schliessen kann. Es zeigte sich jedoch, dass ausser dem Silberacetat, dass die grösste Löslichkeit besitzt und deshalb in den gröbsten Kristallen erhalten worden war, sämtliche anderen Silbersalze und auch Kaliumpalmitat und -stearat schon bei −79° so stark Wasserstoff absorbierten, dass man keine konstanten Druckablesungen erhielt; damit waren bei diesen Stoffen Messungen bei tiefer Temperatur unmöglich.

Einige Ergebnisse nach diesem Verfahren sind in Tabelle 1 in derselben Weise zusammengestellt, wie das in der vorangehenden Abhandlung geschehen ist[4]). Auch der Ausdehnungskoeffizient α ist wie dort S. 19 definiert. Beim Silberstearat scheint sich bereits bei Zimmertemperatur die Adsorption störend bemerkbar zu machen, denn das Molvolumen wurde gegenüber anders bestimmten Daten

[1]) W. Biltz und W. Röhrs, Z. angew. Ch. **36**, 609. 1923. [2]) Vgl. z. B. W. Biltz und G. Balz, Z. anorg. Ch. **170**, 335. 1928. W. Biltz, K. A. Klatte und E. Rahlfs, Z. anorg. Ch. **166**, 348. 1927. [3]) Siehe F. A. Henglein, Z. physikal. Ch. **115**, 99. 1925 und in diesem Heft S. 1. [4]) Siehe S. 17.

Tabelle 1. Dichtemessungen nach dem Volumeterverfahren.

Präparat	Einwaage in g	t °C	Zahl der Messungen	d g/cm³	Mol.-Vol. cm³	Δ ‰	$\alpha \cdot 10^5$
Ag-acetat C_2	19·867	+ 14	16	3·298	50·60	0·5	24
	19·867	− 195	7	3·463	48·2	2	
	17·381	+ 16	2	3·285	50·81	0·3	25
	17·381	− 78	4	3·363	49·62	0·6	24
	17.381	− 195	3	3·457	48·28	0·9	13
	17·381	− 273	—	—	47·8	—	
Ag-valerat C_5	14·416	+ 16	3	2·175	96·07	0·8	—
Ag-nonylat C_9	6·325	+ 16	2	1·742	152·1	2·2	—
Ag-stearat C_{18}	9·287	+ 16	4	(1·414)	(276·6)	1·9	—

(siehe Tabelle 2) um mehr als 1% zu klein gefunden. Beim Silberacetat wurde besonders auf Adsorption geprüft in der Weise, wie es im voranstehenden[1]) beschrieben ist; es wurde nur eine minimale Adsorption beobachtet, und dementsprechend stehen die Werte auch in guter Übereinstimmung mit den pyknometrischen der Tabelle 2.

Bei den übrigen Stoffen war man also auf ein anderes Verfahren angewiesen und wählte das im hiesigen Institut übliche pyknometrische mit Petroleum bzw. Toluol als Sperrflüssigkeit[2]), wobei man allerdings auf Messungen bei mässig tiefer Temperatur beschränkt ist. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Bei der Verwendung von Petroleum störte die äusserst feinteilige Beschaffenheit der Präparate; besonders waren die Luftreste nur sehr schwer zu entfernen, was auch SCHRÖDER[3]) unangenehm aufgefallen war; wahrscheinlich sind seine Werte dadurch etwas gefälscht. Durch Zentrifugieren des bereits mit Petroleum bedeckten Präparats liess sich dieser Fehler verringern, aber doch nicht immer völlig beseitigen.

Günstiger gestaltete sich die Messung mit Toluol als Sperrflüssigkeit; durch Siedenlassen im Wasserstrahlvakuum liessen sich Luftreste leicht entfernen. Toluol wurde auch aus dem Grunde gewählt, weil es bei −78° noch flüssig ist und man deshalb die Möglichkeit hatte, durch Temperieren einer Einwaage bei zwei verschiedenen, etwa 100° auseinanderliegenden Temperaturen einen Anhaltspunkt für die Grösse des Ausdehnungskoeffizienten zu erlangen.

Über die Ausführung der Messung bei −78° sei folgendes bemerkt. Als Gerät wurde das BIRKsche Überlaufpyknometer[4]) verwandt.

[1]) Siehe S. 11. [2]) Siehe W. BILTZ, Z. anorg. Ch. **121**, 260. 1922.
[3]) H. SCHRÖDER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**, 1872f. 1877. [4]) Siehe W. BILTZ u. E. KEUNECKE, Z. anorg. Ch. **147**, 186. 1925.

Tabelle 2. Dichtemessungen im Pyknometer mit Petroleum bzw. Toluol als Sperrflüssigkeit[1]).

Präparat	Proz. Ag		Einwaage in g	Sperrflüss.[1])	+ 25°			− 78°			$\alpha \cdot 10^5$
	gef.	ber.			Verdr. Sperrfl. in g	d g/cm³	Mol.-Vol. cm³	Verdr. Sperrfl. in g	d g/cm³	Mol.-Vol. cm³	
Kaliumchlorid	—	—	3·7198	T 2	1·6076	1·989	—	1·7667	2·009	—	10[3])
Ag-acetat C_2	64·5	64·6	1·4266	P	0·3556	3·275	50·97				
			2·3075	T 1	0·6040	3·283	50·84	0·6533	3·368	49·56	25
Ag-propionat C_3	59·6	59·6	1·0403	P	0·3170	2·679	67·54				
			1·4656	T 1	0·4693	2·683	67·42				
			1·4350	T 1	0·4584	2·690	67·26	0·4927	2·777	65·16	31
			1·5049	T 1	0·4798	2·695	67·13	0·5165	2·778	65·13	30
Ag-butyrat C_4	55·4	55.3	0·7601	T 2	0·2693	2·426	80·36	0·2910	2·492	78·23	26
			0·7983	T 2	0·2824	2·429	80·24	0·3070	2·481	78·58	21
Ag-valerat C_5	51·7	51·6	0·8708	P	0·3280	2·167	96·42				
			1·3013	T 2	0·5163	2·166	96·46	0·5558	2·233	93·56	30
Ag-nonylat C_9	40·7	40·7	0·7922	T 1	0·3930	1·732	153·0				
			0·6040	T 2	0·2991	1·735	152·7	0·3221	1·789	148·2	30
			0·6652	T 2	0·3302	1·731	153·1	0·3552	1·786	148·3	31
Ag-caprinat C_{10}[2])	38.3	38·7	0.7544	T 2	0·3873	1·685	165·6	0·4177	1·734	160·9	28
			0.8132	T 2	0·4170	1·687	165·4	0·4526	1·725	161·8	22
			0.9052	T 2	0·4647	1·685	165·6	0·4987	1·743	160·1	33
Ag-laurat C_{12}	35·2	35·1	0·2753	P	0·1420	1·583	194·0				
			0·3996	T 1	0·2167	1·585	193·8	0·2325	1·639	187·4	33
			0·5086	T 2	0·2758	1·585	193·7	0·2982	1·627	188·7	26
			0·5200	T 2	0·2818	1·586	193·5	0·3027	1·639	187·4	32
Ag-palmitat C_{16}	29·6	29·7	0·7059	P	0·4026	1·431	253·7				
			0·9691	T 2	0·5816	1·432	253·6	0·6290	1·470	247·1	26
Desgl. umkrist.	—	—	0·3518	P	0·2002	1·434	253·2				
Ag-stearat C_{18}	27·7	27.6	0·5457	P	0·3201	1·392	281·1				
			0·6554	T 1	0·4039	1·394	280·5				
			0·7372	T 1	0·4564	1·388	281·8	0·4920	1·428	273·8	28
	Proz. K										
K-acetat C_2	40·0	39·8	0·8896	T 2	0·4873	1·569	62·54	0·5239	1·620	60·58	31
			1·1192	T 2	0·6138	1·567	62·62	0·6591	1·620	60·57	33
K-palmitat C_{16}	13·2	13·3	1·0335	T 2	0·8045	1·104	266·6	0·8696	1·134	259·6	26
K-stearat C_{18}	11·8	12.1	0·5063	T 2	0·3974	1·095	294·4	0·4303	1·122	287·2	24

[1]) Als Sperrflüssigkeit kam zur Verwendung: Eine Petroleumfraktion (in der Tabelle als P bezeichnet) vom Siedepunkt 240 bis 260° und der Dichte 0·8162 bei 25° und zwei verschiedene Toluolsorten (T 1 und T 2), deren Dichten gefunden wurden zu: Für T 1 bei 25°: 0·8592; bei —78°: 0·9535; für T 2 bei 25°: 0·8594; bei —78°: 0·9539. [2]) Gemäss der Analyse enthält das Präparat 0·4% Ag zu wenig; das entspricht einem Gehalt von 1% freier Fettsäure, die als einzige Verunreinigung in Frage kommt. Dementsprechend sind die tabellierten Dichte- und Molvolumenwerte umgerechnet; die Korrektur beträgt nur 0·4% (Dichte der freien Caprinsäure siehe vorangehende Abhandlung). [3]) Literaturwerte (siehe S. 7): $\alpha = 10.5$ bis $11 \cdot 10^{-5}$.

Grosse Sorgfalt musste auf die Temperaturkonstanz des Bades gelegt werden. Der übliche steife Brei aus Alkohol und Kohlensäureschnee erwies sich als gänzlich ungeeignet[1]); die Temperatur dicht unter der Oberfläche beträgt oft mehrere Zehntel Grad weniger als in grösserer Tiefe, wahrscheinlich weil oben die Luft zum Brei Zutritt hat und die Sublimation unter weniger als 1 Atm. CO_2 stattfindet. Mit einem sehr dünnflüssigen Brei, durch den in raschem Strom gasförmige CO_2 geleitet wurde, waren die Ergebnisse bedeutend besser reproduzierbar. Die Temperatur wurde mit einem Salzsäure-Dampfdruckthermometer nach Stock gemessen. Dabei kam es weniger auf absolute Messung an als darauf, stets bei derselben Temperatur zu arbeiten. In dem erwähnten, dünnflüssigen CO_2-Brei erhielt man am bequemsten Temperaturen zwischen $-78{\cdot}0$ und $-78{\cdot}2°$; die kleinen Abweichungen innerhalb dieses Intervalls wurden noch berücksichtigt, indem man mit dem Ausdehnungskoeffizienten des Toluols auf $-78{\cdot}0°$ umrechnete. Zur Berechnung des Pyknometervolumens bei $-78°$ wurde für das Glas ein kubischer Ausdehnungskoeffizient von $25 \cdot 10^{-6}$ zugrunde gelegt.

Beim „Stopfenlüften" erzielte man so Übereinstimmung der Wägungen innerhalb von 1 mg. Aus den gefundenen Dichtewerten für das Toluol (siehe Anmerkung 1 zu Tabelle 2) errechnen sich zwischen $+25$ und $-78°$ die Ausdehnungskoeffizienten $\alpha = 106 \cdot 10^{-5}$ für das Präparat $T1$ bzw. $\alpha = 107 \cdot 10^{-5}$ für $T2$. Als Beispiel eines Stoffs von bekanntem Ausdehnungskoeffizienten wurde Kaliumchlorid gemessen und guter Anschluss an die vorliegenden Daten erzielt. Wie die letzten drei Spalten der Tabelle 2 zeigen, ist auch die Übereinstimmung bei verschiedenen Einwaagen meist gut. Um sicher zu sein, dass keine Fehler durch eine eventuelle Löslichkeit der Präparate in Toluol entstanden waren, prüfte man Kaliumacetat und -stearat und Silberacetat und -stearat besonders darauf und fand sie als praktisch unlöslich (weniger als 0·5 mg in 5 cm³).

Auswertung.

In Tabelle 3 sind die Mittelwerte aller Messungen aus den Tabellen 1 und 2 bei $+25°$ und $-78°$ zusammengestellt[2]); dabei wurden die volumetrisch bei Zimmertemperatur bestimmten Werte auf 25° umgerechnet. Die Nullpunktsvolumina wurden extrapoliert, indem man

[1]) Vgl. die Bemerkungen Z. physik. Ch. (A) **151**, 3 ff. 1930. [2]) Nur der in Tabelle 1 als unsicher geklammerte Wert für *Ag*-stearat wurde nicht benutzt.

von dem für $-78°$ gefundenen Werten 4% subtrahierte[1]). Wie die letzte Spalte der Tabelle 2 zeigt, schwanken die Ausdehnungskoeffizienten der Silber- wie der Kaliumsalze unregelmässig und innerhalb der Messfehler um den Wert $28 \cdot 10^{-5}$; bliebe dieser Wert bis zum Nullpunkt unverändert, so bedeutete das eine Abnahme des Volumens um 5·5% von $-78°$ bis zum Nullpunkt; dem Absinken des Ausdehnungskoeffizienten mit der Temperatur wird man durch Erniedrigen dieses Betrages um ein Viertel seines Wertes auf 4% wohl ungefähr gerecht werden. Die so erhaltenen Nullpunktsvolumina sind auch in die Fig. 1 der vorangehenden Abhandlung auf S. 30 eingetragen.

Tabelle 3. Gemittelte und extrapolierte Molvolumina

Präparat	Mol.-Vol. $+25°$	Δ[2])	Mol.-Vol. $-78°$	Δ[2])	Mol.-Vol. $-273°$ extrapol.	Δ[2])
Ag-acetat C_2. . . .	50·9		49·6		47·6	
		16·4		15·5		14·9
Ag-propionat C_3 .	67·3		65·1		62·5	
		13·0		13·3		12·8
Ag-butyrat C_4 . . .	80·3		78·4		75·3	
		16·1		15·2		14·6
Ag-valerat C_5 . . .	96·4		93·6		89·9	
		14·1		13·7		13·1
Ag-nonylat C_9. . .	152·9		148·3		142·4	
		12·6		12·6		12·0
Ag-caprinat C_{10} . .	165·5		160·9		154·4	
		14·1		13·4		13·0
Ag-laurat C_{12} . . .	193·7		187·8		180·3	
		14·9		14·8		14·2
Ag-palmitat C_{16} . .	253·5		247·1		237·2	
		13·8		13·4		12·9
Ag-stearat C_{18} . . .	281·1		273·8		262·9	
					Mittel:	13·4
K-acetat C_2	62·6	—	60·6	—	58·2	
					> 13·6	
K-palmitat C_{16} . .	266·6	—	259·6	—	249·2	13·6
					> 13·3	
K-stearat C_{18} . . .	294·4	—	287·2	—	275·7	
					Mittel:	13·5

Als Ergebnis entnehmen wir der Tabelle 3 zunächst, dass die Volumina der Silbersalze anscheinend doch oszillieren, denn in den vier Fällen, in denen Daten für zwei unmittelbar aufeinanderfolgende Glieder vorliegen, ergeben sich für die Differenz Δ grosse Werte (für $-273°$: 14·9 bzw. 14·6) beim Fortschreiten von gerader zu ungerader, kleine Werte (12·8 bzw. 12·0) beim Aufsteigen von ungerader zu gerader C-Atomanzahl; in der vorigen Arbeit war für die Extremwerte von Δ in oszillierenden Reihen im Durchschnitt 15·4 bzw.

[1]) Für das *Ag*-acetat ergibt sich so 47·6 cm³ in guter Übereinstimmung mit dem Wert 47·8 der Tabelle 1, der so gewonnen ist, wie das in der vorangehenden Abhandlung beschrieben ist (siehe S. 19). [2]) Δ = Differenz pro CH_2-Gruppe.

12·5 gefunden worden. Das Auftreten der Oszillation auch bei einer Salzreihe befriedigt insofern, als damit die Analogie zu den anderen homologen Reihen gewahrt ist. Dass, wie eingangs erwähnt, bei einigen Salzen keine Anzeichen für Polymorphie und röntgenographisch keine Oszillation gefunden wurde, widerspricht diesem Befund nicht. Zur Erklärung der Oszillation genügt es, in geringer Abänderung der Tammannschen Deutung[1]) anzunehmen, dass die geraden Glieder in analoger Art im Gitter angeordnet sind, aber anders als die unter sich wieder analog aufgebauten ungeraden Glieder. Die endgültige Klärung dürfte erst von der Röntgenstrukturanalyse zu erwarten sein.

Auffällig ist, dass die Oszillation bei den Silbersalzen gerade umgekehrt verläuft wie bei den freien Fettsäuren. Doch oszillieren auch die Schmelzpunkte der Äthylester der Fettsäuren[2]) umgekehrt wie die der freien Fettsäuren. Wenn man Ester und Salze als vergleichbar ansieht, haben wir hier dasselbe Verhalten, wie es vorher (S. 35) für die unsymmetrisch gebauten Ketten festgestellt wurde: die relativ weiträumigen Glieder haben die höheren Schmelzpunkte. Nur insofern besteht ein Unterschied, als dort die geradzahligen Glieder grosse Volumina und hohe Schmelzpunkte aufweisen, hier dagegen die ungeradzahligen.

Die Figur auf S. 30 zeigt, dass — abgesehen von der Oszillation — die Volumina der Silbersalze sich einer Geraden zuordnen, die denjenigen der anderen homologen Reihen nahezu parallel verläuft; d. h. dass auch hier die CH_2-Gruppe den gleichen Betrag beansprucht. Dasselbe zeigen für die Silber- und Kaliumsalze die Differenzen Δ der Tabelle 3 für $-273°$, deren Mittel 13·4 bzw. 13·5 dem Durchschnittswerte 13·7 nahe liegen. Gleicht man schliesslich, wie oben S. 30f., die Volumina rechnerisch aus, so erhält man als Gleichungen für die interpolierenden Geraden

bei den Silbersalzen: $y = 34{\cdot}65 + 13{\cdot}39 \cdot x$,

bei den freien Fettsäuren: $y = 31{\cdot}66 + 13{\cdot}46 \cdot x$.

Dabei sind des strengeren Vergleichs wegen diejenigen Fettsäuren mit der gleichen C-Atomanzahl wie die Silbersalze der Rechnung zugrunde gelegt. $x = 1$ ist der Essigsäure bzw. dem Silberacetat zugeordnet. Die gute Übereinstimmung der Faktoren von x unter-

[1]) G. Tammann, Z. anorg. Ch. **109**, 221. 1920. [2]) Siehe Tabellen von Landolt-Börnstein und International Critical Tables. Die vorliegenden Daten für Methyl-, Propyl- usw. -ester reichen zu einem Vergleich nicht aus, scheinen aber der obigen Feststellung für die Äthylester nicht zu widersprechen.

einander, und mit den Werten der vorigen Arbeit (13·3 bis 14·1) ist erneut ein Ausdruck für die Parallelität der Geraden bzw. die Konstanz der mittleren Raumbeanspruchung der CH_2-Gruppe.

Die Volumendifferenzen: Silbersalz minus Säure sollen nach dem Volumensatz gleich der Differenz: *Ag*-Nullpunktsvolumen minus *H*-Normalvolumen = 10·1—5·8 = 4·3 sein. Bildet man jene Differenz für die einzelnen Glieder der Reihe, so erhält man Werte, die zwischen 0·4 und 4·7 schwanken. Die Einzeldifferenzen schwanken verhältnismässig sehr stark, weil die Silbersalze umgekehrt oszillieren wie die freien Säuren[1]). Nach der Ausgleichsrechnung ergibt sich indessen:

	für $x = 1$	$x = 10$	$x = 17$
Ag-Salz	48·0	168·6	262·3
Fettsäure	45·1	166·3	260·5
Differenz	2·9	2·3	1·8

In Anbetracht der Tatsache, dass diese Beträge als kleine Differenzen von grossen, überdies extrapolierten Zahlen gewonnen werden, muss die Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert 4·3 als ausreichend angesehen werden.

Bei den Kaliumsalzen erhält man als Differenzen[2]):

K-Salz	58·2	249·2	275·7
Fettsäure	44·7	233·4	260.0
Differenz	13·5	15·8	15·7

Nach den Erfahrungen der anorganischen Raumchemie lassen sich die Volumina von Kaliumverbindungen richtig berechnen, wenn man für das Kaliumion 20 bis 21 cm³ einsetzt. Für die Differenz (*K*—*H*) ergibt sich also 14 bis 15 cm³ in befriedigender Übereinstimmung mit den obigen Differenzen.

Herrn Prof. Dr. W. Biltz verdanken wir die Anregung zu dieser Arbeit und weitgehende Unterstützung.

[1]) Noch auffälliger fanden L. und W. Klemm die gleiche Erscheinung bei Ammoniumsalzen substituierter Benzoesäuren; vgl. dieses Heft S. 76. [2]) Weil hier nur 3 Glieder gemessen wurden, wurde in dieser Zusammenstellung von einer Ausgleichrechnung abgesehen.

Über Molekular- und Atomvolumina. 27[1]).

Über Raumbeanspruchung einiger Cellulosepräparate und Gasaufnahmevermögen von Acetylcellulose.

Von

Elisabeth Wünnenberg, Werner Fischer und **Wilhelm Biltz.**

(Eingegangen am 19. 7. 30.).

Es werden die Dichten und Ausdehnungskoeffizienten von Cellulose, Acetylcellulose und Cellobiose gemessen. Einige Daten über das Absorptionsvermögen von Acetylcellulose werden mitgeteilt.

Über eine Möglichkeit der Anwendung unserer raumchemischen Verfahren auf eine konstitutionschemische Frage wurde am Schluss der Abhandlung 25 berichtet. Um auch ein Präparat, das technisch von Interesse ist, zu prüfen, folgten wir einer Anregung Herrn F. A. Hengleins, Leverkusen, die Dichten von Cellulose und Acetylcellulose bei tiefen Temperaturen zu messen. Durch das Entgegenkommen von Herrn H. Ost, Hannover, war es uns möglich, auch ein Cellobiosepräparat zu untersuchen. Die Beobachtungen an Cellulose und Acetylcellulose wurden durch Messung der Ausdehnungskoeffizienten im Dilatometer ergänzt. — Das Aufnahmevermögen der Acetylcellulose für Gase wurde genauer bestimmt.

Präparate: Es kamen zwei Cellulosepräparate zur Verwendung, eine Probe gereinigter, aber sonst unverarbeiteter, weisser Baumwolle und eine fertig versponnene Kunstseide (Bezeichnung: *b*-Agfaseide). Die verwandte Acetylcellulose (Bezeichnung: Cellit *KS*) bestand aus sehr lockeren, weissen Flocken. Alle drei Präparate waren stark hygroskopisch; sie wurden vor den Messungen im Messgerät bis zur Gewichtskonstanz getrocknet durch Evakuieren mit einer Gaedeschen Ölpumpe unter Erwärmen auf 35° (Gewichtsverlust dabei mehrere Prozent). Damit wurde ein annähernd vergleichbarer Zustand, aber sicher keine völlige Entfernung des Wassers und adsorbierter Gase erreicht. — Das Cellobiosepräparat[2]) wurde vor der Messung bei 100° ohne Evakuieren getrocknet.

Messungen: Die Dichtebestimmungen wurden sehr dadurch beeinträchtigt, dass man wegen der Sperrigkeit der Präparate nur wenig Substanz in die Messgeräte füllen konnte. Da noch weitere Schwierigkeiten auftraten, wurden die Messungen auf verschiedene Weise

---

[1]) Abhandlung 26: W. Fischer und A. Lemke, Z. physikal. Ch. (A) 151, 56. 1930. [2]) Vgl. W. Schliemann, Lieb. Ann. 378, 366. 1911.

durchgeführt. Am zuverlässigsten scheinen die mit Petroleum bzw. Heptan als Sperrflüssigkeit bestimmten Daten zu sein, die mit den volumenometrischen im Einklang sind. Pyknometrische Messungen mit Quecksilber ergaben niedrigere Werte für die Dichte wegen unvollkommener Benetzung, solche mit Äther oder Wasser kleinere bzw. grössere Werte anscheinend infolge irgendeiner Einwirkung der Sperrflüssigkeit auf den zu messenden Stoff. Die Arbeitsweise bei den pyknometrischen Messungen war die hier übliche[1]). Tabelle 1 enthält die Ergebnisse.

Tabelle 1. Dichtemessungen.

Nr.	Präparat	Sperrmittel[2])	t^0 C	Einwaage in Gramm	Verdr. Sperrfl. in Gramm	Zahl der Messungen[3])	$\varDelta ^0/_{00}$[3])	d g/cm³
1	Kunstseide . . .	Petr.	25	0·9492	0·5080			1·506
2		Heptan	20	0·8250	0·3961			1·516
3		H_2	16	10·714		3	1	1·516
4		Heptan	— 79	aus Nr. 2 und α (s. Tab. 2) berechnet				1·527
5		H_2	— 79	10·714		11	1	1·522
6		H_2	—195	10·714		6	4	1·537
7	Baumwolle . . .	Petr.	25	0·5404	0·2829			1·540
8		Heptan	20	0·5399	0·2553			1·540
9		H_2	18	4·859		6	2	1·531
10		Heptan	— 79	aus Nr. 8 und α (s. Tab. 2) berechnet				1·552
11		H_2	— 79	4·859		12	5	1·563
12	Acetylcellulose	Petr.	25	0·7559	0·4704			1·295
13		Petr.	25	0·7051	0·4391			1·294
14		Heptan	20	0·6159	0·3467			1·293
15		Heptan	— 79	aus Nr. 14 und α (s. Tab. 2) berechnet				1·313
16	Cellobiose . . .	Petr.	25	0·4180	0·2203			1·529
17		H_2	— 79	4·506		4	3	1·546
18		H_2	—195	4·506		4	5	1·599

Die Messungen mit dem Volumenometer sind mit Wasserstoff als Sperrgas in der Anordnung von HENGLEIN[4]) ausgeführt. Acetylcellulose[5]) absorbierte dabei so stark Wasserstoff, dass eine Messung

---

[1]) Siehe W. BILTZ, Z. anorg. Ch. **121**, 260. 1922. [2]) Petr. = Petroleum (d_4^{25} = 0·8060) und Heptan (d_4^{20} = 0·7281) dienten als Sperrflüssigkeiten bei Pyknometer- bzw. Dilatometermessungen, H_2 als Sperrgas bei Volumetermessungen. [3]) Diese Spalten beziehen sich auf die Volumetermessungen. Bedeutung von $\varDelta$ wie S. 17. [4]) F. A. HENGLEIN, Z. physikal. Ch. **115**, 99. 1925. Siehe auch in diesem Band S. 1. [5]) Vgl. im vorangehenden S. 11.

ausgeschlossen war. Baumwolle und Kunstseide absorbierten dagegen nicht nennenswert[1]), so dass daraus keine Bedenken gegen die dafür gefundenen Dichten entstanden. Bei Zimmertemperatur störten aber bei den Volumetermessungen die nicht völlig entfernten Feuchtigkeits- bzw. Gasreste; denn die Substanzen zeigten nach der oben beschriebenen Trocknung noch eine Tension von etwa 1 mm *Hg*[2]). Besonders wenn man bei der Messung von kleinen vorgelegten Wasserstoffdrucken ausging, machte sich das als Fehler bemerkbar, weil dann die Tension prozentual stärker ins Gewicht fällt; es wurden deshalb nur die Messungen mit hohen Ausgangsdrucken ausgewertet. Die Unterschiede gegen die Pyknometermessungen betragen maximal 0·7% (siehe Tabelle 1).

Da die Genauigkeit der Dichtemessungen nur zu einer rohen Bestimmung der Ausdehnungskoeffizienten ausreichte, wurden einige Messungen im Dilatometer mit Heptan als Sperrflüssigkeit ausgeführt[3]). Das Messgerät, ein Kölbchen von etwa 30 cm³ mit einer in $^1/_{50}$ cm³ geteilten, 5 cm³ fassenden Kapillare, wurde durch Schliff mit dem Heptanvorratskolben und der Pumpe verbunden; nach mehrfachem Ausspülen mit Heptan wurde dieses eindestilliert; dann schmolz man oberhalb der Kapillarenteilung das Gefäss ab und temperierte bei +20° bzw. −79° abwechselnd je dreimal. Auch bei diesen Bestimmungen störte wieder sehr die Sperrigkeit der Präparate und überdies der grosse Ausdehnungskoeffizient des Heptans; die Ausdehnung der Substanz ergibt sich so nämlich nur als kleine Differenz grosser Zahlen (siehe Tabelle 2), so dass die gefundenen α-Werte[4]) um etwa ±20% unsicher sein mögen.

Mit diesen Ausdehnungskoeffizienten wurden die bei 20° mit Heptan bestimmten Dichten auf −79° umgerechnet und in der Tabelle 1 zum Vergleich mit aufgeführt.

---

[1]) Vgl. im vorangehenden S. 11. [2]) Eine Probe der Kunstseide zeigte nach tagelangem Evakuieren mit der Quecksilberdampfstrahlpumpe nur noch eine Tension von 0·1 mm *Hg*. Eine Volumenometermessung ergab jetzt keine Unterschiede der Dichte bei kleinen und grossen Ausgangsdrucken mehr, aber die Dichte war 2% höher als die an dem weniger vollständig getrockneten bzw. entgasten Präparat bestimmte. Wahrscheinlich ist dieser Unterschied dadurch bedingt, dass dieses weitgehend entgaste Präparat bei der Messung nunmehr H_2 absorbiert, wodurch eine zu grosse Dichte vorgetäuscht wird. [3]) Vgl. dazu: F. A. HENGLEIN, Z. physikal. Ch. **115**, 92. 1925 und W. KLEMM, W. TILK und S. v. MÜLLENHEIM, Z. anorg. Ch. **176**, 1. 1928. [4]) Definition von α siehe S. 19.

Tabelle 2. Ausdehnungskoeffizienten nach Dilatometermessungen zwischen +20° und −79° mit Heptan ($d_4^{20} = 0{\cdot}7281$; $\alpha = 113{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$).

Präparat	Substanz			Heptan		Volumenänderung in cm³				$\alpha \cdot 10^5$
	g	d_4^{20}	cm³ [1]	g	cm³ [1]	gemessen [2]	Heptan	Gefäss	Substanz	
Kunstseide . . .	10·827	1·516	7·14	21·11	29·00	2·889	2·918	0·082	0·053	8 [3]
Baumwolle . . .	5·975	1·539	3·88	24·90	34·20	3·373	3·429	0·085	0·029	8 [3]
Acetylcellulose	8·070	1·293	6·24	20·17	27·70	2·802	2·777	0·076	0·101	16

Auswertung. Nach den Daten der Tabelle 1 lassen sich folgende Dichten und Molekularvolumina [4]) für den absoluten Nullpunkt abschätzen:

	d g/cm³	Molvolumen		Δ in Proz.
		gef.	ber.	
Cellulose $C_6H_{10}O_5$: a) Kunstseide	1·54	105	98	— 7
b) Baumwolle	1·58	102	98	— 4
Cellobiose $C_{12}H_{22}O_{11}$	1·61	222	212	— 5
Acetylcellulose $C_6H_7O_2(CH_3COO)_3$	1·34	215	186	— 13

Man ersieht daraus zunächst, dass die Volumina der beiden Cellulosepräparate ungefähr übereinstimmen. Zieht man im Sinne des Volumensatzes von dem Volumen der Cellobiose das Volumen des Hydratwassers mit 14 ab und dividiert den Rest durch 2, so erhält man für $C_6H_{10}O_5$ das Volumen 104 in Übereinstimmung mit dem Wert für Cellulose; d. h. die Raumbeanspruchung des zweifach und des mehrfach polymerisierten Restes ist die gleiche. Anders liegen die Verhältnisse bei der Acetylcellulose. Durch ähnliche Rechnung erhält man:

---

[1]) Auf +20° bezogen. [2]) Mittel von je drei Ablesungen. [3]) H. Mark (Naturw. **16**, 899. 1928) bestimmte röntgenographisch die linearen Ausdehnungskoeffizienten von Cellulose, woraus α_{kub} zu etwa $14 \cdot 10^{-5}$ folgt. Der Unterschied gegen unsere Werte dürfte die Fehlergrenzen nicht viel überschreiten; überdies bezieht sich der röntgenographische Wert nur auf den kristallisierten Anteil, während wir die Ausdehnung des gesamten Präparats gemessen haben. [4]) Dabei ist auf den geringen Wassergehalt der Stoffe keine Rücksicht genommen; die aus den Molekularvolumen gezogenen Schlüsse würden auch nur unwesentlich davon betroffen.

$$\begin{array}{ll} C_6H_7O_2(CH_3COO)_3 = & 215 \\ -3\,CH_3COOH \quad = & -134 \\ +6\,H+3\,O' \quad = & +\ 47 \\ \hline C_6H_{10}O_5 \quad = & 128^{1)} \end{array}$$

Es scheint also bei der Acetylierung der Cellulose eine erhebliche Aufweitung des Moleküls stattzufinden[2]).

Zu demselben Schluss kommt man, wenn man die gefundenen Nullpunktsvolumina mit den nach Abhandlung 25 berechneten Räumen vergleicht, wobei $C = 3{\cdot}4$, $H = 5{\cdot}8$ und $O' = 4$ gesetzt wird. Der Vergleich ist in den letzten Spalten der Zusammenstellung S. 68 gegeben; auch hier erscheint die Acetylcellulose als relativ sehr weiträumig, während die übrigen Cellulosepräparate nur um einige Prozent von der Berechnung abweichen. Auf die Absolutwerte ist kein sehr grosses Gewicht zu legen, weil es für Stoffe ähnlicher Struktur an genügendem Material fehlt, wohl aber halten wir die relativen Unterschiede für reell.

Das grosse Absorptionsvermögen der Acetylcellulose, das beim Versuch einer Volumenometermessung dieses Stoffes aufgefallen war, wurde gegenüber getrockneter Luft bzw. Wasserstoff quantitativ geprüft. Man bediente sich dazu des Volumenometers in folgender Weise: Die Substanz wurde im Messgefäss etwa 12 Stunden bei 35° im Vakuum der Quecksilberdampfstrahlpumpe entgast, bis ihre Tension kleiner als 0·1 mm war. Dann gab man in das Ausgleichgefäss *b*[3]) einen gewissen Wasserstoff- bzw. Luftdruck vor, liess diese Gasmenge sich auf beide Gefässe (*b* und *V*) verteilen und las den Enddruck (*p* in Tabelle 3) ab. Aus den bekannten Volumen für *b*, *V* und für die Substanz (mit der vorher gemessenen Dichte, Tabelle 1, berechnet) und unter Einsetzen der Temperaturen lässt sich nach den Gasgesetzen der ohne Absorption zu erwartende Druck berechnen[4]). Die Differenz des gefundenen gegen diesen berechneten Druck (bei Wasserstoff von der Grössenordnung 1 mm, bei Luft 5 mm) ergab die

---

1) Zum gleichen Resultat gelangt man, wenn man die Umrechnung mit dem Volumen des Essigsäureanhydrids vornimmt (vgl. S. 18). 2) Leider konnten die mit Heptan bzw. Petroleum bestimmten Dichten bei diesem Präparat wegen seines grossen Absorptionsvermögens nicht volumenometrisch kontrolliert werden; doch ist der Unterschied im Volumen gegenüber den anderen Präparaten so beträchtlich, dass er wohl nicht auf eine Einwirkung der Sperrflüssigkeit auf die Acetylcellulose zurückgeführt werden kann. 3) Siehe F. A. Henglein, Z. physikal. Ch. **115**, 100. 1925. 4) Vgl. S. 11.

absorbierte Gasmenge, die in Milligramm pro Gramm Acetylcellulose umgerechnet in Tabelle 3 angegeben ist. Man legte dann einen neuen, grösseren Druck in *b* vor, wiederholte das obige Verfahren und erhielt so die absorbierte Menge, die zu dem neuen, höheren Enddruck gehört.

Tabelle 3. Aufnahmevermögen von Acetylcellulose bei 15° C.

Für Luft			Für Wasserstoff		
p mm Hg	mg Luft pro g Acetylcellulose	$\frac{\text{Spalte 2}}{\text{Spalte 1}} \cdot 10^5$	p mm Hg	mg H_2 pro g Acetylcellulose	$\frac{\text{Spalte 2}}{\text{Spalte 1}} \cdot 10^7$
221	0·072	33	231	0·0016	69
426	0·143	34	435	0·0029	67
611	0·205	34	592	0·0040	68
694	0·232	33	695	0·0047	68

Wie die Konstanz der Quotienten: absorbierte Menge durch zugehörigen Gasdruck in Spalte 3 zeigt, ist die absorbierte Menge linear vom Druck abhängig. Diese Abhängigkeit gilt auch für kleinere als die gemessenen Drucke, weil eine Extrapolation der Geraden auf den Druck 0 zu der adsorbierten Menge 0 führt. Luft wird — in Molen ausgedrückt etwa dreimal — stärker absorbiert als Wasserstoff. Die Absorption dieser Gase durch Acetylcellulose folgt also dem Henryschen Gesetz. Dieser Befund steht nicht isoliert und gewinnt damit eine gewisse Brauchbarkeit; denn nach den bekannten Untersuchungen von K. H. Meyer[1]) gilt dasselbe für das Anfärben von Acetylcellulose mit gewissen Farbstoffen.

Der I. G. Farbenindustrie-A.G., Werk Leverkusen, insbesondere Herrn F. A. Henglein, danken wir bestens für die Bereitstellung von Mitteln für diese Untersuchung.

[1]) Melliands Textilber. 1925/26.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.
Göttingen, Universität.

Über Molekular- und Atomvolumina. 28[1]).

Die Molekularvolumina von einigen substituierten Benzoesäuren.

Von

Li Klemm und Wilhelm Klemm.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 7. 30.)

Es werden die Molekularvolumina der Mono-Methyl-, Oxy-, Amino-, Nitro-, Chlor- und Brombenzoesäuren bestimmt und die Ergebnisse diskutiert.

Die Untersuchung der Raumbeanspruchung der kristallisierten Harnsäure und ihrer Methylderivate[2]) hatte Zusammenhänge zwischen dem Molekularvolumen und der Acidität der Säuren ergeben: Je weiträumiger die Säuren sind, um so grösser ist der p_H gleichkonzentrierter wässeriger Lösungen. Zusammenhänge ähnlicher Art hatten W. Biltz und G. Balz[3]) bei den kristallisierten aliphatischen Dicarbonsäuren erkannt. Diese treten abwechselnd in einer engräumigen (gerade Kohlenstoffzahlen) und einer weiträumigen (ungerade Kohlenstoffzahlen) Form auf. Ein entsprechendes Oszillieren findet sich nun zwar in der Acidität in wässeriger Lösung nicht, wohl aber im festen Zustand, wenn man hier als Mass für die Säurestärke die Festigkeit ansieht, mit der gasförmiges NH_3 gebunden wird: Die NH_4-Salze der engräumigen Säuren zeigten deutlich geringere NH_3-Drucke, waren also als die stärkeren Säuren im festen Zustande anzusprechen. Dies ist zwar die umgekehrte Abhängigkeit wie bei den Harnsäuren, aber die Beurteilung der Säurestärke geht in beiden Fällen auf ganz verschiedene Kriterien zurück.

Jedenfalls scheint nach diesen beiden Versuchsreihen erwiesen, dass in gewissen Fällen Beziehungen zwischen der Säurestärke und der Raumbeanspruchung bestehen können. Wir haben daher als möglichst einfaches Beispiel einige einfach substituierte Benzoesäuren untersucht, um festzustellen, ob auch hier derartige Beziehungen bestehen, d. h. ob es sich um ein allgemeiner gültiges Prinzip handelt.

Diese Erwartungen haben sich nicht erfüllt; wie Tabelle 1 zeigt, besteht hier kein Zusammenhang zwischen dem Molekularvolumen der

---

[1]) 27 siehe die vorstehende Abhandlung. [2]) W. Klemm und L. Klemm, Lieb. Ann. **453**, 279. 1927. [3]) W. Biltz und G. Balz, Z. anorg. Ch. **170**, 342. 1928.

Tabelle 1.

	Dissoziations-konstante (25°) $K \cdot 10^5$ (abgerundet)	Molekular-volumen der Säure	Raumbeanspruchung des Substituenten				Molekular-volumen des NH_4-Salzes	NH_3-Volumen		
			Einzel-wert	Mittel-wert	Normal-wert	Differenz		Einzel-wert	Mittel-wert	Gesamt-mittel
Benzoesäure	6·6	(92·6) [1]	—	—	—	—	114·$_9$	22·$_3$	—	
o-Methyl- „	120	108·4	21·6				130·$_5$	22·$_1$		
m- „ „	6	110·5	23·7	21·7	~ 20·5	+ 1·2	122·$_6$	12·$_1$	17·1	
p- „ „	4	106·7	19·9				123·$_9$	17·$_2$		
o-Nitro- „	650	106·2	19·4				131·$_3$	25·$_1$		
m- „ „	35	111·8	25·0	20·7	23·0 [2]	— 2·3	124·$_2$	12·$_4$	20·1	
p- „ „	40	104·6	17·8				127·$_3$	22·$_7$		
o-Brom- „	130	104·5	17·7				—	—	—	
m- „ „	14	110·3	23·5	20·2	19·2	+ 1·0	—	—	—	
p- „ „	—	106·2	19·4				—	—	—	20·1
o-Chlor- „	130	101·9	15·1				130·$_1$	28·$_2$		
m- „ „	16	103·1	16·3	15·5	16·4	— 0·9	121·$_1$	18·$_0$	21·7	
p- „ „	9	102·0	15·2				120·$_8$	18·$_8$		
o-Oxy- „	110	96·9	10·1				115·$_8$	18·$_9$		
m- „ „	8	92·9	6·1	7·5	9·5	— 2·0	113·$_2$	20·$_3$	19·2	
p- „ „	2·9	93·1	6·3				111·$_4$	18·$_3$		
o-Amino- „	1·1	101·4	14·6				120·$_4$	19·$_0$		
m- „ „	1·7	91·0	4·2	10·6	13·8	— 3·2	117·$_6$	26·$_6$	21·6	
p- „ „	1·2	99·9	13·1				119·$_0$	19·$_1$		

[1]) Nach W. Fischer, Z. physikal. Ch. **151**, 26. 1930, auf 25° umgerechnet. [2]) Der NO_2-Wert ist gleich dem halben Molekularvolumen von N_2O_4 gesetzt; über das Nullpunktsvolumen der Stickoxyde vgl. Biltz, Fischer, Wünnenberg (Z. anorg. Ch. im Druck).

kristallisierten Substanz und der Acidität in wässeriger Lösung. Zum mindesten sind Einflüsse anderer Art vorhanden, die einen etwa vorhandenen Parallelismus völlig überdecken. Wir haben daher eine weitere Untersuchung in Angriff genommen, die entscheiden soll, ob etwa zwischen der NH_3-Tension der NH_4-Salze (bzw. ihrer Bildungswärme aus fester Säure + NH_3-Gas) und der Raumbeanspruchung Beziehungen bestehen. Diese Versuche sind noch nicht abgeschlossen; die vorliegenden Ergebnisse gestatten jedoch jetzt schon den Schluss, dass auch hier ein ohne weiteres erkennbarer Zusammenhang nicht besteht.

Wenn wir unsere Ergebnisse, soweit sie die Molekularvolumina betreffen, im Anschluss an die vorhergehenden Abhandlungen von W. Biltz schon jetzt mitteilen, so geschieht es einmal deshalb, um sie nach den von W. Biltz vorgeschlagenen Gesichtspunkten auszuwerten. Weiterhin bilden die untersuchten Verbindungen gute Beispiele dafür, wie gross der Einfluss von Stellungsisomerie auf das Molekularvolumen sein kann und wie weit raumchemische Untersuchungen durch die Isomerie in ihren verschiedenen Formen erschwert werden können. Im vorliegenden Falle zeigt Tabelle 1, dass die Unterschiede innerhalb einer isomeren Reihe bis zu 10% betragen können. Infolge dieser groben Effekte scheint es unwesentlich, dass sich unsere Messungen auf Zimmertemperatur und nicht, wie die Biltzschen Untersuchungen, auf den absoluten Nullpunkt beziehen.

1. Allgemeines über die Raumbeanspruchung der einzelnen Substituenten.

Es scheint von vornherein wenig aussichtsreich, bei so grossen Unterschieden in den Molekularräumen der einzelnen Isomeren etwas über die Raumbeanspruchung der verschiedenen Gruppen bei den untersuchten Verbindungen aussagen zu wollen. In der Tat zeigt Spalte 4 der Tabelle 1, dass bei einer Aufteilung nach den Vorschlägen von W. Biltz[1]) die Volumenwerte für die einzelnen Gruppen[2]) sehr erheblich schwanken. Um so merkwürdiger ist es, dass die Mittelwerte

[1]) Die natürlich nicht die einzig mögliche ist. [2]) Diese sind so berechnet, dass die Differenz: substituierte Säure minus Benzoesäure, um 5·8 cm³, das Volumen des Wasserstoffs, vermehrt wurde. Für Benzoesäure ist der von W. Fischer kürzlich bestimmte Wert (vgl. S. 26) benutzt worden; würde man für aromatischen Wasserstoff statt 5·8 cm³ den ebenfalls von W. Biltz (vgl. S. 41) diskutierten Wert 6·4 cm³ benutzen, so würden die Werte für die einzelnen Gruppen um 0·6 cm³ grösser werden.

aus den drei Isomeren jeweils Volumendifferenzen gegen die Benzoesäure selbst ergeben, die den auf anderem Wege gefundenen Volumenwerten der einzelnen Gruppen recht nahe kommen. Zwar werden diese Werte in den meisten Fällen nicht ganz genau erreicht; da sich aber die Statistik hier nur auf je drei Fälle stützen kann, kann man eine bessere Übereinstimmung gar nicht erwarten. Wir werden später bei den Ammoniumsalzen sehen, dass die Übereinstimmung mit dem Normalwert mit einer Vergrösserung der Anzahl der betrachteten Fälle sich verbessert.

Immerhin möchten wir auch hier schon in der angenäherten Übereinstimmung einen neuen Beleg für ein gewisses „Ausgleichsprinzip" im räumlichen Verhalten sehen, derart, dass zwar aus gittergeometrischen und sonstigen Gründen meist eine räumliche Anordnung, die einer genauen Additivität der einzelnen Gruppenvolumina entspricht, nicht möglich ist; dass aber im statistischen Mittel doch immer wieder ähnliche Raumwerte erhalten werden.

Viel deutlicher erkennt man dies noch aus dem ebenfalls in Tabelle 1 verzeichneten Volumzuwachs bei der Anlagerung von 1 Mol NH_3, d. h. bei der Bildung des NH_4-Salzes. Hier schwanken die Einzelwerte zwischen 12·1 und 28·1 cm^3; die Mittelwerte der einzelnen isomeren Reihen nähern sich dem Nullpunktsvolumen des Ammoniaks (19·6 bis 19·7 cm^3)[1]) schon ziemlich, das Mittel aus allen Werten ist mit diesem Nullpunktsvolumen nahezu identisch.

2. Das individuelle Verhalten der einzelnen Isomeren, Zusammenhänge mit anderen Grössen.

Betrachtet man den Gang der Molekularvolumina innerhalb der einzelnen Isomerenreihen, so ergibt Tabelle 1 und Fig. 1 folgendes: Mit Ausnahme der Oxysäuren findet man stets bei der Ortho- und Paraverbindung angenähert das gleiche Molekularvolumen; das Volumen der Metaverbindung liegt dann, wenn ein räumlich grosser Substituent vorliegt, erheblich höher als das der beiden anderen; ist der Substituent klein, so liegt die Metaverbindung tiefer; besonders ausgeprägt ist dies bei den Aminosäuren.

Man kann demnach gemäss Fig. 1 gleichsam in zwei Gruppen einteilen: In Gruppe I (Methyl-, Nitro-, Chlor , Bromderivate) liegt das Volumen der Metaverbindung auffällig hoch, in Gruppe II (Oxy- und Aminoverbindung) liegt es besonders tief. Dieser Einteilung ent-

[1]) W. Heuse, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 266. 1930.

spricht vollkommen der Gang der Schmelzpunkte (Fig. 2). Für diese gilt ganz allgemein, dass die Paraverbindung durchweg höher schmilzt als die Orthoverbindung; doch zeigt sich bereits ein geringer Unterschied: die Differenz ist in der Gruppe I grösser als in der Gruppe II. Die Metaverbindung schmilzt bei der Gruppe I bei nahezu der gleichen Temperatur wie die Orthoverbindung, d. h. also

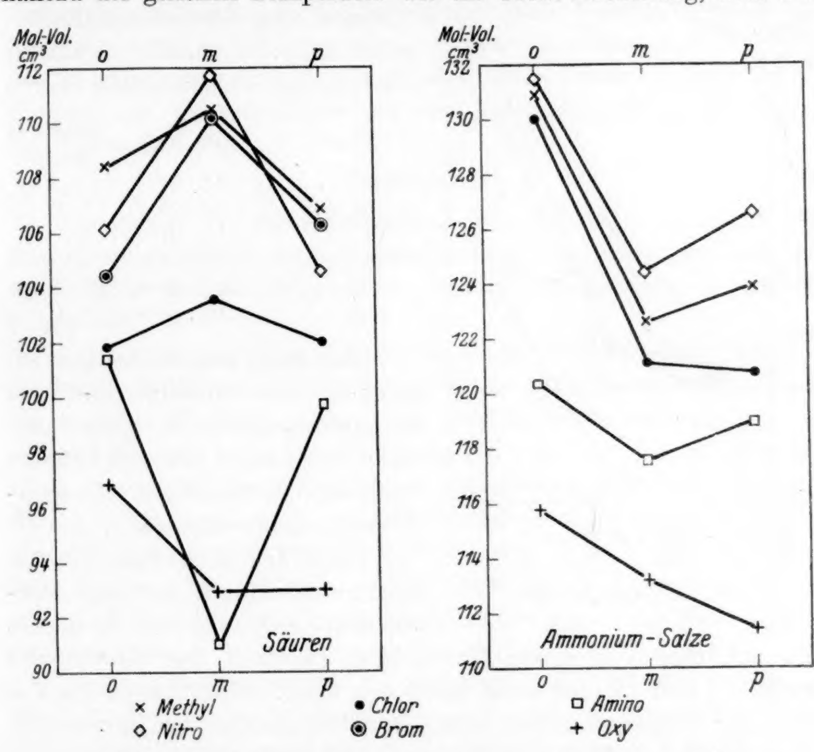


Fig. 1. Molekularvolumina der Säuren und Ammoniumsalze.

tiefer, als dem Mittel zwischen Ortho- und Paraverbindung entspricht; in Gruppe II liegt der Schmelzpunkt der Metaverbindung höher als der Mittelwert zwischen Ortho- und Paraderivat. Den weiträumigen Metaverbindungen der Gruppe I entsprechen also — wie sehr oft! — verhältnismässig niedrige, den engräumigen (Gruppe II) hohe Schmelzpunkte.

Gruppe II enthält Derivate mit solchen Gruppen, die stark assoziierend wirken. Assoziationen pflegt man auf besonders grosse Dipolmomente des Gesamtmoleküls bzw. auf besonders starke

lokale Dipolfelder zurückzuführen. Es lag daher nahe, zu untersuchen, wie sich die Einteilung in diese beiden Gruppen zu den Dipolmomenten verhielt.

Für den grössten Teil der untersuchten Säuren kennt man leider die Dipolmomente noch nicht. Jedoch lassen sie sich annähernd abschätzen, da man die Gesamtmomente in vielen Fällen durch vektorielle Addition von Einzelmomenten erhalten kann. Die Einzelmomente für die einzelnen Substituenten sind[1]):

		gehört zu Gruppe:
COOH .	$-0{\cdot}9 \cdot 10^{-18}$	
NO_2 . . .	$-3{\cdot}8 \cdot 10^{-18}$	I
OH . . .	$-1{\cdot}9 \cdot 10^{-18}$	II
Cl	$-1{\cdot}5 \cdot 10^{-18}$	I
Br	$-1{\cdot}5 \cdot 10^{-18}$	I
CH_3 . . .	$+0{\cdot}4 \cdot 10^{-18}$	I
NH_2 . . .	$+1{\cdot}5 \cdot 10^{-18}$	II

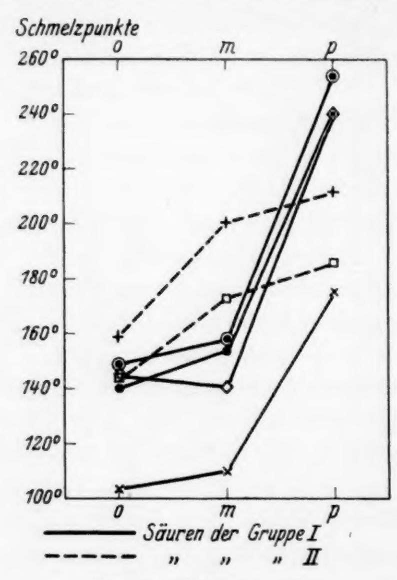


Fig. 2. Schmelzpunkte.

Man sieht, dass ein Zusammenhang zwischen Einzelmoment und Gruppenzugehörigkeit nicht besteht; es sei daher von einer näheren Diskussion der berechneten Gesamt-Dipolmomente abgesehen.

Die NH_4-Salze zeigen ein von den freien Säuren auffällig verschiedenes Verhalten. Zunächst fällt auf, dass von einem Unterschied zwischen den Säuren der Gruppen I und II hier keine Rede sein kann. Überall liegt das Volumen der Orthoverbindung erheblich höher als das der Paraverbindung; der Unterschied ist bei grossen Substituenten besonders deutlich. Sehr auffällig ist, dass das Salz der Metaverbindung fast durchweg ein viel kleineres Volumen zeigt, als dem Mittelwert zwischen Ortho- und Paraverbindung entspricht, auch dann, wenn, wie bei den Säuren der Gruppe I, das Volumen der freien Säure besonders gross ist. Infolgedessen sind die NH_3-Volumina bei den meisten Säuren der Gruppe I bei der Orthoverbindung auffällig gross, bei der Metaverbindung auffällig klein[2]).

[1]) Vgl. DEBYE, Polare Molekeln, S. 65. Für einige Substituenten z. B. *OH*, führt die vektorielle Addition oft nicht zum Ziel. [2]) Man kann dies auch so ausdrücken: Säuren der Gruppe I und ihre NH_4-Salze oszillieren im umgekehrten

Salze und freie Säuren sind also nach ihrem raumchemischen Verhalten grundverschiedene Stoffe. Dem entspricht, dass die ersteren als Ionen-, die letzteren als Molekülgitter aufzufassen sind. Welche besonderen geometrischen Einflüsse die merkwürdigen Verschiedenheiten zwischen Säure und Salz bei den hier untersuchten Verbindungen bedingen, könnte wohl nur eine röntgenographische Untersuchung zeigen. Vielleicht könnten schon Messungen des Dipolmoments einige Aufschlüsse geben, da man manchmal aus den Differenzen zwischen berechnetem und gefundenem Gesamtmoment bereits Schlüsse auf Besonderheiten der räumlichen Anordnung im Einzelmolekül ziehen kann.

Versuchsteil.

Der grösste Teil der untersuchten Präparate stammte von Kahlbaum; einige Säuren wurden unter Aufsicht von Herrn Privatdozent Dr. Schiemann im organischen Institut der hiesigen Hochschule hergestellt.

Die Prüfung auf Reinheit erfolgte durch Bestimmung des Schmelzpunktes und Titration in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Kalilauge gegen Phenolphthalein. Die meisten Stoffe erwiesen sich als hinreichend rein (die Titration stimmte auf $\pm 0{\cdot}3\%$), so dass nur noch einmaliges Umkristallisieren erforderlich war. In einzelnen Fällen störte ein ziemlich erheblicher Gehalt der Präparate an HCl, der sich aber durch Umlösen leicht entfernen liess. *p*-Oxybenzoesäure liess sich so nicht titrieren, da der Umschlag zwischen dem für eine ein- und dem für eine zweibasische Säure lag. Eine Elementarbestimmung ergab 60·9% C und 4·7% H (ber. 60·9 und 4·4%).

Vor der Messung wurden die Präparate einige Stunden im Vakuum über KOH auf einer Temperatur gehalten, die 20 bis 40° unter dem Schmelzpunkt lag, um so nach Möglichkeit etwaige instabile Modifikationen in stabile überzuführen.

Die Ammoniumsalze liessen sich nach der von Balz[1]) verwendeten Methode (Sättigen der ätherischen Lösung mit NH_3) nicht darstellen, da zum Teil mehr als 1 Mol NH_3 angelagert wird. Auch das Eindampfen der wässerigen Lösung, die Säure und Ammoniak

Sinne. Ähnliches fanden Fischer und Lemke (vgl. S. 64) bei den Ag-Salzen der einbasischen Fettsäuren; bei diesen entsprechen — ebenso wie dies hier der Fall ist — den engräumigen Säuren weiträumige Ag-Salze und umgekehrt, so dass das Ag-Volumen zwischen 6·2 und 10·5 schwankt.

1) Balz, Z. anorg. Ch. **170**, 337. 1928.

genau im Molverhältnis 1:1 enthielt, führte nicht zum Ziele, da dabei meist etwas Ammoniak wegging. Wir haben daher die Präparate im Tensimeter, meist durch Abbau, hergestellt. Da solche Präparate erfahrungsgemäss oft zu kleine Dichten zeigen, wurden die Präparate ins Pyknometer gefüllt, im Vakuum mit Petroleum überschichtet und 10 Stunden auf 100° gehalten. Dabei zeigten sich meist Schrumpfungen, die mehrere Prozent betrugen. Bei einer Wiederholung traten weitere Änderungen nicht mehr auf. Die Übereinstimmung unseres Wertes für das NH_4-Salz der *p*-Aminobenzoesäure mit dem Wert von BALZ[1]) ist ausgezeichnet. Ausserdem wurde bei *m*-Oxybenzoesäure neben dem tensimetrisch hergestellten Präparat ein solches gemessen, das durch Eindunsten einer wässerigen Lösung gewonnen war; auch hier war die Übereinstimmung befriedigend. Wir glauben daher, dass unsere Werte für die Ammoniumsalze zuverlässig sind, wenn auch

Tabelle 2. Ergebnis der Einzelmessungen.

	d_4^{25} Säure		BEILSTEIN-Wert	d_4^{25} NH_4-Salz		
Benzoesäure	—		—	1·213	1·208	
o-Methyl- „	1·256	1.255	—	1·173	1·172	
m- „ „	1·233	1·231	—	1·248	1·250	
p- „ „	1·276	1·274	—	1·236	1·235	
o-Nitro- „	1·572	1·575	1·575	1·408	1·405	1·392
m- „ „	1·493	1·495	1·494	1·473	1·490	
p- „ „	1·597	1·597	—	1·454	1·437	
o-Brom- „	1·924	1·923	—	—		
m- „ „	1·828	1·818	—	—		
p- „ „	1·891	1·892	—	—		
o-Chlor- „	1·534	1·537	1·540—1·544	1·348	1·320	
m- „ „	1·518	1·517	—	1·433	1·433	
p- „ „	1·535	1·533	—	1·424	1·447	
o-Oxy- „	1·425	1·425[2])	1·437—1·483$_5$	1·337	1·341	
m- „ „	1·484	1·487	1·473	1·373	1·368[3])	
p- „ „	1·482	1·485	1·468	1·393	1·391	
o-Amino- „	1·352	1·353	—	1·277	1·283	
m- „ „	1·507	1·506	1·510$_5$	1·309	1·314	
p- „ „	1·371[4])		—	1·295[5])		

[1]) BALZ, Z. anorg. Ch. **170**, 337. 1928. [2]) W. FISCHER: 1·434 für 25°. [3]) Aus Wasser umkristallisiert. [4]) G. BALZ: 1·374. [5]) G. BALZ: 1·295.

die Übereinstimmung der Einzelmessungen begreiflicherweise oft nicht so gut ist wie bei den Säuren selbst. Die Dichtebestimmung selbst erfolgte nach dem im hiesigen Laboratorium üblichen Verfahren mit Petroleum als Sperrflüssigkeit. Wir verzichten auf eine Wiedergabe der einzelnen Messdaten und begnügen uns, in Tabelle 2 die Ergebnisse der Einzelmessungen anzuführen. Der Vergleich mit einigen Literaturwerten ergibt in den meisten Fällen befriedigende Übereinstimmung.

Herrn Prof. Dr. W. Biltz, der für die Untersuchung Mittel des Instituts zur Verfügung stellte und uns in jeder Weise unterstützte, sagen wir unseren besten Dank, ebenso Herrn Privatdozent Dr. Schiemann für die Herstellung einiger Präparate.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Die höheren Dissoziationsstufen der Phosphorsäure und der Borsäure[1]).

Von

Friedrich L. Hahn und Rudolf Klockmann.

(Eingegangen am 12. 9. 30.)

Die Angabe im Schrifttum, dass bei der Phosphorsäure die Absättigung der dritten Stufe potentiometrisch nicht erkannt werden könne, trifft nur für die bei diesen Versuchen eingehaltenen, ungünstigen Konzentrationsbedingungen zu; mit dem bekannten Wert der dritten Dissoziationskonstante der Phosphorsäure lässt sich errechnen, dass bei Anwendung konzentrierterer Lösungen der dritte Ausgleich einer Phosphattitration deutlich erkennbar sein muss. Der Versuch hat diese Rechnung bestätigt und selbst wieder genau den richtigen Wert für die dritte Konstante der Phosphorsäure ergeben. Aus der Beobachtung, dass bei einer Titration von Borsäure weder am zweiten noch am dritten Ausgleich ein Wendepunkt in der Potentialkurve auftritt, können daher Höchstwerte für die dritte Konstante und den Quotienten aus zweiter und dritter Konstante der Borsäure abgeleitet werden; messbar sind nach dem kürzlich beschriebenen Verfahren die erste Konstante und der Quotient aus erster und zweiter, also auch die zweite. Die dritte kann danach zwischen recht enge Grenzen eingeschlossen werden. Bisher waren für die zweite und dritte Konstante nicht einmal Schätzungswerte bekannt.

Die in den früheren Mitteilungen beschriebenen Verfahren zur analytischen Bestimmung schwacher und schwächster Säuren und Basen und zur Ermittlung ihrer Dissoziationskonstanten haben sich, an einer hinreichenden Zahl bekannter Stoffe erprobt, vorzüglich bewährt; sie können daher hinsichtlich ihrer theoretischen Grundlagen wie hinsichtlich der Genauigkeit ihrer Befunde als gesichert gelten, und man kann nun:

erstens Befunde des älteren Schrifttums rechnerisch auf ihre Zuverlässigkeit bzw. Allgemeingültigkeit untersuchen und, wo dies nötig erscheint, neu überprüfen,

zweitens solche Messungen in Angriff nehmen, zu deren Durchführung die Genauigkeit der älteren Verfahren nicht ausreichte.

Dem ersten Fall entspricht die Angabe, dass bei der Phosphorsäure zwar die Absättigung der ersten und der zweiten Stufe potentiometrisch erfassbar sei, nicht aber die der dritten, dem zweiten Fall der Versuch, die bisher vollkommen unbekannten höheren Dissozia-

---

[1]) VI. Mitteilung zur Auswertbarkeit potentiometrischer Titrierungen. IV. und V. Mitteilung, Z. physikal. Ch. (A) **146**, 363 und 373. 1930.

tionskonstanten der Borsäure zu bestimmen; die Bearbeitung der zweiten Frage setzt die der ersten voraus.

Die Angabe, dass bei der Phosphorsäure der dritte Ausgleich potentiometrisch nicht erfasst werden könne, geht auf Arbeiten von DAVIS[1]), KOLTHOFF[2]) und aus der Schule ERICH MÜLLERS[3]) zurück; sie wird daher, daran kann kein Zweifel sein, zutreffen für die Bedingungen, unter denen die genannten Forscher gearbeitet haben; es fragt sich nur, ob sie allgemein gültig ist. Es ist also die Frage zu prüfen: Unter welchen Bedingungen kann — eine bestimmte Genauigkeit der Potentialmessung vorausgesetzt — die Absättigung einer einbasischen Säure von bestimmter Dissoziationskonstante gerade noch erkannt werden? (Die Absättigung der letzten Stufe einer mehrbasischen Säure deckt sich natürlich damit.) Zweckmässig wird man zugleich die Frage klären: Wann kann die Absättigung einer niederen Stufe einer mehrbasischen Säure erkannt werden?

Es sei HS eine einbasische Säure, h_0, oh_0, si_0, s_0 die Konzentration an $H^{\cdot}$, OH', S' und HS in einer Lösung ihres Alkalisalzes, v_0 die molare Konzentration dieses Salzes, Δv der einzelne Reagenszusatz bei der Titration, gemessen in Millimol je Kubikzentimeter titrierter Lösung. Unter der üblichen Annahme, dass das Salz völlig dissoziiert ist und dass die durch Hydrolyse gebildete Menge freier Säure als Summand neben der Konzentration der Säureionen vernachlässigt werden kann, ist $si_0 = v_0$ und $oh_0 = s_0 = c_0$ (vgl. V: S. 378ff). Die Hydrolysengleichung liefert:

$$K_s = K_w \frac{si_0 \cdot f_{si}}{oh_0 \cdot f_{oh} \cdot s_0} = \frac{f_{si}}{f_{oh}} \cdot K_w \cdot \frac{v_0}{c_0^2} = \frac{f_{si}}{f_{oh}} \cdot \frac{K_w}{v_0} \left(\frac{v_0}{\Delta v}\right)^2 \left(\frac{\Delta v}{c_0}\right)^2, \tag{1}$$

wobei f_{si} und f_{oh} die Aktivitätskoeffizienten von Säureion und Hydroxylion bedeuten[4]).

Der letzte Quotient dieses Ausdrucks, $\frac{\Delta v}{c_0}$, bestimmt die Grösse der bei der Titration auftretenden Potentialschritte; für jede Messgenauigkeit muss er einen bestimmten Mindestwert erreichen, damit nicht durch eine ungünstige Lage der möglichen Messfehler das Heraustreten des grössten Potentialschrittes aus der Messreihe verdeckt

[1]) DAVIS, J. Ind. eng. Chem. 15, 182. 1923. [2]) KOLTHOFF, Rec. Trav. chim. 42, 192. 1923. [3]) HENNIG, Elektrometrische Bestimmungen von Säuren und Basen. Diss. Dresden 1924. Vgl. ERICH MÜLLER, Die elektrometrische (potentiometrische) Analyse. 2. Aufl. 1926, S. 227. [4]) Der Aktivitätskoeffizient der ungeladenen Moleküle ist gleich 1 zu setzen.

werden kann. Die Abhängigkeit der Mindestreagenszusätze von dem möglichen Fehler der einzelnen Potentialmessung, $\pm A$, ist schon früher errechnet worden (IV: S. 364/65); für die hier in Betracht kommenden Fälle kann sie mit völlig hinreichender Genauigkeit durch

$$\log\left(\frac{\Delta v}{c_0}\right)^2 = 0{\cdot}85 \log A + 0{\cdot}5 \tag{2}$$

wiedergegeben werden[1]).

Für jede bestimmte Messgenauigkeit darf demnach K_s um so kleiner sein, je grösser v_0, also die Konzentration des Salzes, und je kleiner $\frac{v_0}{\Delta v}$ ist. Für diesen Quotienten aber lässt sich ohne weiteres ein Mindestwert angeben, den er keinesfalls unterschreiten kann. v_0 ist gleich dem Gesamtverbrauch an Lauge für die Absättigung der Säure (bei mehrbasischen Säuren gleich dem Laugenverbrauch von der vorletzten Stufe an gerechnet), also auch gleich dem Verbrauch an Lauge von halber Sättigung bis zu 50% Laugenüberschuss. Das ist aber die Strecke, die für das Ansteigen und Absinken der Potentialschritte und die Erkennung des grössten Potentialschrittes in Betracht kommt, und um auf dieser Strecke einen grössten Potentialschritt erkennen zu können, muss sie in mindestens drei Massteile zerlegt werden. Es ergibt sich also $\frac{v_0}{\Delta v} \geqq 3$.

Für die Berechnung ist es zweckmässig, Formel 1 zu logarithmieren, also p_s statt K_s zu geben; indem man gleichzeitig Formel 2 einsetzt erhält man:

$$p_s = 13{\cdot}5 + \log v_0 - 2 \log\left(\frac{v_0}{\Delta v}\right) - 0{\cdot}85 \log A - \log\left(\frac{f_{si}}{f_{oh}}\right). \tag{3}$$

Als Bedingung dafür, dass die n-Stufe einer mehrbasischen Säure titrierbar sei, erhält man entsprechend:

$$\frac{K_n}{K_{n+1}} = \left(\frac{v_0}{\Delta v}\right)^2 \left(\frac{\Delta v}{c_0}\right)^2 \cdot \frac{f_n}{f_{n+1}}$$

und
$$\log\frac{K_n}{K_{n+1}} = 0{\cdot}5 + 2\log\left(\frac{v_0}{\Delta v}\right) + 0{\cdot}85 \log A + \log\left(\frac{f_n}{f_{n+1}}\right). \tag{4}$$

Abgesehen von den nur abschätzbaren Quotienten der Aktivitätskoeffizienten (die grössenordnungsmässig gleich 1 zu setzen sind, so dass ihr Logarithmus bei Näherungsrechnungen vernachlässigt werden

---

[1]) Der Wert schwankt zwischen $0{\cdot}85 \cdot \log 3A$ und $0{\cdot}85 \cdot \log 4A$ je nach der Lage des Endpunktes im Umschlagsmassteil.

kann) ist in diesen Formeln alles messbar; man kann also, wenn die Konstante einer Säure bekannt ist, errechnen, ob sie bei bestimmten Versuchsbedingungen mit einer Apparatur von bekannter Empfindlichkeit titriert werden kann. Man kann umgekehrt, wenn unter bestimmten Bedingungen kein Wendepunkt mehr erkennbar ist, daraus schliessen, das die Konstante der Säure unterhalb eines angebbaren Wertes liegen muss.

Phosphorsäure. Die dritte Konstante wird mit 1 bis $3 \cdot 10^{-12}$ angegeben[1]); wir wollen mit dem grössten Wert rechnen, also $p_s = 11{\cdot}52$. Wird nun eine gewöhnliche Titration, etwa mit molaren Lösungen von Säure und Lauge durchgeführt, so ist am dritten Ausgleich die Salzlösung $^1/_4$ molar, also $v_0 = 0{\cdot}25$. Werden bei dieser Bestimmung 10 cm³ Säure titriert und wird die Lauge in Anteilen von je 0·5 cm³ zugegeben, so ist $\frac{v_0}{\Delta v} = 20$. (Im allgemeinen sind die Bedingungen ungünstiger: Verdünntere Lösungen, kleinere Reagenszusätze.) Berechnet man mit diesen Zahlen nach Formel 3

$$\log A = \frac{1}{0{\cdot}85}\left[13{\cdot}5 - p_s + \log v_0 - 2\log\left(\frac{v_0}{\Delta v}\right)\right],$$

so findet man $A \leqq 0{\cdot}04$.

Da es bis jetzt nicht möglich ist, Potentiale auf 0·04 Millivolt genau zu messen, ist es durchaus erklärt, dass bei den bisherigen Titrationen der dritte Ausgleich nie erfasst werden konnte. Das Bild ändert sich aber sofort, wenn man eine gesättigte Lösung von sekundärem Natriumphosphat mit stärkster Natronlauge titriert und die Reagenszusätze so gross bemisst, dass etwa mit dem fünften das tertiäre Salz erreicht ist. Es ist dann die molare Konzentration an tertiärem Salz $v = 0{\cdot}43$ $\frac{v_0}{\Delta v} = 5$ und es ergibt sich $A = 1{\cdot}35$; es muss also der dritte Ausgleich selbst mit einer Apparatur mässiger Empfindlichkeit erkannt werden können. Der Versuch hat diese Rechnung vollkommen bestätigt: 60 cm³ gesättigte Lösung von Na_2HPO_4, mit 20 norm. *NaOH* titriert, ergaben folgenden Potentialgang:

---

[1]) E. Br. R. Prideaux und A. Th. Ward, J. chem. Soc. London **125**, 425. 1924. L. Michaelis und M. Mizutani, Z. physikal. Ch. **111**, 135. 1925. Noch etwas höher, nämlich $3{\cdot}45 \cdot 10^{-12}$ ist der neuerdings von N. Bjerrum errechnete Wert (Kgl. Danske Vidensk. Selskab. Math.-fysiske Meddeleser **9**, Nr. 1, 141. 1929). Es handelt sich um die wahre (nach Bjerrum: „vollständige“) mit den Ionenaktivitäten errechnete Konstante.

	0·0	0·3	0·6	0·9	1·2	1·5	1·8	2·1	2·4 cm³ $NaOH$
$\varDelta v =$	108·2	28·2	23·7	30·9	37·3	20·7	11·3	7·2 Millivolt.	

Der Umschlag liegt also deutlich erkennbar zwischen 1·2 und 1·5 cm³ Lauge, durch Interpolation kann man ihn auf 1·25 festlegen, während sich für 60 cm³ 0·44 molares Phosphat 1·32 cm³ 20 norm. Lauge berechnen. (Beide Lösungen waren gesättigt aber nicht genau eingestellt, da es nur darauf ankam, die sichere Erkennbarkeit des Umschlags nachzuweisen, nicht aber die erreichbare Genauigkeit der analytischen Bestimmung zu prüfen.) Errechnet man aus dem Potentialgang die dritte Konstante der Phosphorsäure[1]), so findet man

$$K_3 = \frac{f_3}{f_{oh}} \cdot 5 \cdot 10^{-12} = 1{\cdot}3 \cdot 10^{-12},$$

wenn man für die Aktivitätskoeffizienten von OH' und PO_4''' die von Prideaux und Ward (loc. cit.) verwendeten Werte 0·85 und 0·22 einsetzt[2]), also eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den bekannten Messungen.

Zusammenfassend lässt sich sagen: Die Berechnungen über die Titrierbarkeit schwacher Säuren konnten an der Phosphorsäure durch den Versuch vollkommen bestätigt werden; es ist deshalb der Schluss berechtigt: Wenn sich eine Säure unter bestimmten Bedingungen nicht titrieren lässt, so muss ihre Konstante oder ihr Konstantenquotient kleiner sein als der nach Formel 3 oder 4 errechenbare Wert.

Das ist wichtig für die Untersuchung der Borsäure, denn hier konnte trotz Anwendung konzentriertester Lösungen und grösster Reagenszusätze weder am zweiten noch am dritten Ausgleich eine die Messgenauigkeit überschreitende Abweicnung vom gleichmässigen Verlauf in der Potentialkurve aufgefunden werden. Damit sind Höchstwerte für die dritte Konstante und für den Quotienten aus zweiter und dritter angebbar. Unmittelbar messbar ist die erste Konstante

---

[1]) Man kann Kurven zeichnen, die aus dem Werte des grössten Potentialschrittes und der Lage des Ausgleichs im Umschlagsmassteil ($\varDelta n$ und ϱ) den gemessenen Differenzenquotienten $\varDelta \varepsilon : \varDelta v$ zum Differentialquotienten $\left(\frac{d\varepsilon}{dv}\right)_{v=0}$ zu korrigieren gestatten; aus diesem wird dann, wie früher beschrieben (V), die Konstante errechnet. Die Berechnung ist hier nicht mehr streng richtig, weil der Bedingung $\varDelta v \ll v_0$ nicht genügt ist (V: S. 381).

[2]) Prideaux und Ward haben bei wesentlich niedrigeren Konzentrationen gemessen, die Absolutwerte der Koeffizienten werden daher bei uns andere sein; aber von dem Quotienten darf man wohl annehmen, dass er nicht so wesentlich geändert ist, um einen Vergleich der Messungen zu verbieten.

und der Quotient aus erster und zweiter, so dass die zweite daraus berechnet werden kann, und nun bleibt für den Absolutwert der dritten nur ein so geringer Spielraum übrig, dass sie zum mindesten der Grössenordnung nach vollkommen festgelegt ist.

Die erste Konstante kann durch „Messung am Säurepunkt" bestimmt werden, d. h. indem man Lösungen von freier Borsäure und Natriumacetat gegeneinander titriert und die Potentialänderung misst; es ist dies eine Umkehrung der früher von uns durchgeführten Messung von Essigsäure gegen Phenol[1]). Indem man Natriumacetat gegen Phenol und Borsäure gegen Natriumacetat misst, wird die Borsäure an das sehr gut bestimmbare Phenol angeschlossen; man erhält so für die erste Konstante

$$K_1 = 7{\cdot}3 \cdot 10^{-10} \left(\frac{f_1}{f_{oh}}\right)^{2)}.$$

Die schon früher durchgeführte Messung des Potentialgradienten am ersten Ausgleich (1 Mol Borsäure, 1 Mol $NaOH$) ist, wie nunmehr feststeht, zur Errechnung des Quotienten $\frac{K_1}{K_2}$ zu verwenden; er ergibt sich zu $4000 \left(\frac{f_1}{f_2}\right)^{3)}$, also

$$K_2 = 1{\cdot}8 \cdot 10^{-13} \left(\frac{f_2}{f_{oh}}\right).$$

Für die Versuche in konzentrierter Lösung wurden 6·16 g Borsäure (0·1 Mol) + 10 cm³ Wasser mit stärkster Natronlauge titriert; der Umschlag (1 Mol Lauge auf 1 Mol Säure) trat bei 5·57 cm³ Lauge ein. Bei Reagenszusätzen von 1·5 cm³ ist demnach $\frac{v_0}{\Delta v} = 3{\cdot}7$. Da der zweite Ausgleich nicht erkannt werden konnte, folgt aus Formel 4 (für $A = 0{\cdot}2$ Millivolt)

$$\frac{K_2}{K_3} \leqq 11 \left(\frac{f_2}{f_3}\right), \quad K_3 > 1{\cdot}6 \cdot 10^{-14} \left(\frac{f_3}{f_{oh}}\right).$$

---

[1]) V. Mitteilung, S. 385ff. 401. [2]) Die Unsicherheit dieses Wertes ist etwas grösser, als die der sonst ermittelten Konstanten, weil die Schwankungen dreier Messungen in ihn eingehen; trotzdem sollte der mittlere Fehler keinesfalls 10% erreichen. [3]) Der Quotient kann noch etwas grösser sein, weil der Bedingung $K_2 \geqq \frac{10^{-12}}{v_0}$ (V: S. 385/86) nicht voll genügt ist; es wird also ein Reagenszusatz am Ausgleich nicht ausschliesslich den Konzentrationsquotienten des sekundären zum primären Ion ändern sondern ein wenig auch den Hydrolysengrad des sekundären Ions und er wird deshalb eine etwas kleinere Potentialänderung hervorrufen, als sie dem Quotienten aus erster und zweiter Konstante entspricht.

Am ebenfalls nicht erkennbaren dritten Ausgleich waren $3 \cdot 5{\cdot}57 = 16{\cdot}71\ \mathrm{cm}^3$ Lauge zugegeben, das Gesamtvolumen betrug also $26{\cdot}71\ \mathrm{cm}^3$ und die Lösung war 3·72 molar. Nach Formel 3 ist demnach:

$$K_3 \leqq 3 \cdot 10^{-14} \left(\frac{f_3}{f_{oh}}\right).$$

Wir haben somit bei der Borsäure:

$$K_1 = 7{\cdot}3 \cdot 10^{-10} \left(\frac{f_1}{f_{oh}}\right)$$

$$K_2 = 1{\cdot}8 \cdot 10^{-13} \left(\frac{f_2}{f_{oh}}\right)$$

$$K_3 = 1{\cdot}6 \text{ bis } 3 \cdot 10^{-14} \left(\frac{f_3}{f_{oh}}\right).$$

Anhang. Wird Borsäure mit Natronlauge titriert, so tritt der Umschlag erst dann ein, wenn etwas mehr als 1 Mol Lauge auf 1 Mol Säure verbraucht ist. Wir haben angegeben, dass dieser Mehrverbrauch auch bei Verwendung von kohlensäurefreier Lauge erhalten bleibt (V: S. 383). Diese Angabe beruht auf einem Versehen (Ungleichmässigkeit der eingewogenen Borsäure); eine erneute Prüfung hat ergeben, dass kohlensäurefreie Lösungen, mit und ohne Mannitzusatz titriert, genau den gleichen Laugenverbrauch ergeben. $10\ \mathrm{cm}^3\ {}^1/_2$ norm. Borsäure wurden mit $20\ \mathrm{cm}^3$ Wasser verdünnt und mit $NaOH$ titriert; verbraucht wurden 9·55 bis $9{\cdot}56\ \mathrm{cm}^3$ Lauge, bei Zusatz von 2·5 g Mannit 9·57 bis $9{\cdot}58\ \mathrm{cm}^3$ Lauge. Wurde in die Lauge etwas Kohlensäure eingeleitet, so blieb der Verbrauch mit Mannitzusatz unverändert; ohne Zusatz von Mannit stieg er auf $10{\cdot}10\ \mathrm{cm}^3$.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir verbindlichst für die Unterstützung dieser Arbeit.

Frankfurt a. M., Chemisches Institut der Universität.

Über den Zusammenhang zwischen der Gasbeladung und der Adsorption von Elektrolyten durch aktivierte Kohle. V.

Über die Vergiftung von Platin in platinierter Kohle.

Von

S. Wassiljew und **A. Frumkin.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 7. 8. 30.)

Versuche über den Einfluss der Vergiftung mit $HgCl_2$ auf das Verhalten von platinierter Kohle in einer Sauerstoffatmosphäre, auf die Reduktion des adsorbierten Sauerstoffs mit Wasserstoff und auf den Übergang von gasförmigem Wasserstoff in den Ionenzustand, die einen Beitrag zur Theorie aktiver Zentren liefern.

Wie in früheren Arbeiten dieser Serie[1]) gezeigt wurde, wird die Adsorption von Elektrolyten durch aktivierte Kohle stark beeinflusst, wenn man bei der Herstellung der Kohle eine geringe Quantität Platin (von 0·02 bis 1%) in die Kohle einführt. Die Anwesenheit des Platins äussert sich wie folgt:

1. Unplatinierte Kohle verhält sich wie eine Sauerstoffelektrode, wobei das Potential des Sauerstoffs auf derselben bedeutend niedriger ist als das reversible Sauerstoffpotential. Platin begünstigt die Ausbildung eines höheren Sauerstoffpotentials auf der Kohle, weshalb die Säureadsorption durch platinierte Kohle die Adsorption durch nichtplatinierte Kohle merklich übertrifft.

2. Platin katalysiert die Reaktion der Entfernung des adsorbierten Sauerstoffs durch Wasserstoff von der Oberfläche der Kohle, so dass die Kohle bei gewöhnlicher Temperatur das Wasserstoffpotential annehmen kann. Um denselben Effekt in Abwesenheit von Platin zu erreichen, muss man die Kohle bei hoher Temperatur in Wasserstoff ausglühen.

3. Wahrscheinlich begünstigt die Anwesenheit von Platin auch die Ausbildung des Wasserstoffpotentials auf sauerstofffreier Kohle (Katalyse der Bildung von H-Ionen), denn die Adsorption von Alkali in einer H_2-Atmosphäre ist, soweit man es nach den Resultaten einiger Vorversuche beurteilen kann, grösser im Falle von platinierter Kohle

[1]) Z. physikal. Ch. (A) **141**, 141, 158. 1929.

als im Falle einer nicht platinierten Kohle, von deren Oberfläche der adsorbierte Sauerstoff durch Ausglühen in Wasserstoff entfernt worden ist. Das Vorhandensein dieses letzten Effekts darf aber noch nicht als völlig sichergestellt betrachtet werden.

Es schien uns von Interesse, nachdem wir in $HgCl_2$ ein selektives Gift für die Platinzentren der Kohle gefunden haben, die Empfindlichkeit aller drei Reaktionen gegen Vergiftung zu untersuchen.

Methodik.

Die Kohle wurde von uns nach dem in der Arbeit von B. Bruns und A. Frumkin[1]) beschriebenen Verfahren hergestellt und aufbewahrt. Auch bei den Adsorptionsversuchen in Gegenwart von Wasserstoff kam die in dieser Arbeit beschriebene Apparatur zur Verwendung.

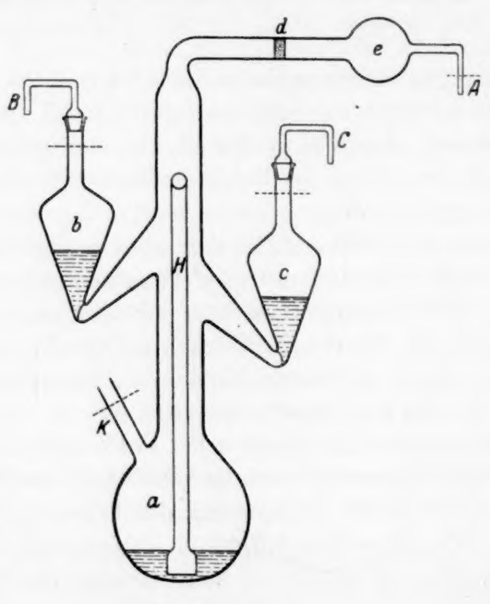


Fig. 1.

In einigen Versuchen war es notwendig, die in Wasser suspendierte Kohle mit Wasserstoff zu sättigen und dann, ohne Luft in das Gefäss einzulassen, die Sublimatlösung und die Lösung des Adsorptivs nacheinander hinzuzufügen. In diesen Fällen benutzten wir das auf Fig. 1

[1]) A. Frumkin, loc. cit.

abgebildete Gefäss. Die Kohle und das Wasser wurden in den unteren Teil des Gefässes *a* durch das Röhrchen *k* eingeführt, die Sublimatlösung und die Lösung des Adsorptivs wurden in die seitlichen Ansätze *b* und *c* eingegossen. Wasserstoff wurde durch das Rohr *H* eingeleitet und verliess das System durch die Röhrchen *A*, *B* und *C*. Nachdem das ganze System während 3 bis 4 Stunden unter ständigem Schütteln mit Wasserstoff gesättigt wurde, wurden die Eintritts- und Austrittsröhren, wie auf Fig. 1 angedeutet, abgeschmolzen. Durch Neigen des Gefässes und durch leichtes Erwärmen der seitlichen Ansätze konnte man dann die verschiedenen Lösungen nacheinander mit der Flüssigkeit in *a* mischen. Die Abtrennung der Flüssigkeit von der Kohle erfolgte nach Versuchsende mittels Filtrieren durch das eingeschmolzene Glasfilter *d* in die Kugel *e*.

Es muss hinzugefügt werden, dass die weiter unten beschriebenen Versuche mehrmals wiederholt wurden, und zwar mit verschiedenen Proben der Kohle. Im Text ist aber nur eine geringe Zahl typischer Resultate angeführt.

Resultate.

1. Die Adsorption des Sublimats.

Die besten Resultate erhielten wir mit Sublimat, welches schon in geringen Konzentrationen die Adsorption an platinierter Kohle stark beeinflusst, während die Adsorption an nichtplatinierter Kohle unverändert bleibt. Ausser Sublimat haben wir noch Thioharnstoff, Cyankalium, Arsentrioxyd und Schwefelwasserstoff ausprobiert; diese Substanzen gaben aber eine weniger vollständige Vergiftung.

Die Menge des zugegebenen Sublimats bezeichneten wir in allen Versuchen konventionell durch Eins, wenn die Lösung 1 Atom Quecksilber pro Atom Platin in der Kohle enthielt. Geringere Mengen von Sublimat wurden in Bruchteilen dieser Einheitsmenge ausgedrückt. Meistens kamen bei unseren Versuchen 0·20 bis 0·25 g platinierter Kohle und 10 cm³ Lösung zur Verwendung.

In Berührung mit Luft wird Sublimat bei den von uns angewandten Konzentrationen von der Kohle molekular adsorbiert, und zwar praktisch vollständig: schon nach einem kurzdauernden Schütteln kann man in der Lösung weder Quecksilber noch Säure nachweisen. Bei nachfolgender Sättigung von platinierter Kohle, welche Sublimat adsorbiert hat, mit Wasserstoff, werden weder Quecksilber noch Salzsäure in Freiheit gesetzt. Es wurde deshalb bei der Bestimmung der

Adsorption von Säuren durch die mit Sublimat vergiftete Kohle keine Korrektur für die Salzsäure des Sublimats angebracht. Mit alkalischen Lösungen liegen die Verhältnisse anders: in diesem Falle neutralisiert die mit Sublimat vergiftete Kohle in Berührung mit Luft eine Alkalimenge, welche der aus dem Sublimat adsorbierten Säure äquivalent ist. Bei der Bestimmung der Alkaliadsorption durch die mit Sublimat vergiftete Kohle wurde deshalb eine entsprechende Korrektur eingeführt. Sättigt man platinierte Kohle zuerst mit Wasserstoff und fügt erst dann Sublimat hinzu, so erfolgt eine hydrolytische Spaltung von Sublimat auch in Abwesenheit von Alkali. Obgleich das Quecksilber rasch aus der Lösung verschwindet, bewahrt diese eine saure Reaktion.

2. Die Vergiftung der Einstellung eines höheren Sauerstoffpotentials.

Ein Zusatz von einer Menge Sublimat, die wir als Einheitsmenge bezeichnet haben, genügt, um die katalytische Wirkung des Platins in bezug auf diese Reaktion vollständig aufzuheben: vergiftete platinierte Kohle adsorbiert in Berührung mit Luft dieselbe Menge Säure wie nichtplatinierte Kohle, während unvergiftete platinierte Kohle, wie es früher gezeigt wurde, ein bedeutend höheres Adsorptionsvermögen gegen Säuren hat[1]).

Tabelle 1[2]).

Adsorption aus 0·02 norm. HCl in Berührung mit Luft.

(a = adsorbierte HCl-Menge in Millimolen pro Gramm Kohle, c = Endkonzentration der Lösung in Molen pro Liter.)

Kohle Nr. 3.

Prozent Pt	$HgCl_2$-Menge	c	a
0	0	0·0117	0·332
0·2	0	0·0092	0·432
0·2	1	0·0117	0·332

Diese Reaktion ist äusserst empfindlich gegen Vergiftung mit $HgCl_2$; die Vergiftung ist schon sehr deutlich, wenn die zugefügte Menge $HgCl_2$ gleich 0·025 ist.

---

[1]) Bruns und Frumkin, loc. cit., S. 148. [2]) Wie wir schon erwähnt haben, wird die Adsorption durch nichtplatinierte Kohle in keiner Weise vom Sublimat beeinflusst, bei der Zugabe von Sublimat zu einer Kohle dieser Art bleibt die Grösse a unverändert.

Tabelle 2.

Adsorption aus 0·02 norm. HCl in Berührung mit Luft.

Kohle Nr. 3.

Prozent Pt	$HgCl_2$-Menge	c	a
0·2	0	0·0092	0·432
0·2	0·01	0·0092	0·432
0·2	0·025	0·0103	0·388
0·2	0·1	0·0113	0·348
0·2	1·0	0·0117	0·332

3. Vergiftung der Entfernung des Sauerstoffs von der Kohlenoberfläche durch Wasserstoff.

In diesem Falle ist die Wirkung des Sublimats je nach der Zusammensetzung der Lösung und nach dem, wie das Gift eingeführt wird, sehr verschieden.

A. Saure Reaktion des Mediums; gleichzeitiger Zusatz der zu untersuchenden Lösung und des Sublimats zur Kohle.

Die an platinierter Kohle in Anwesenheit von Sublimat adsorbierte Säure wird bei nachfolgender Sättigung mit Wasserstoff in Freiheit gesetzt, mit anderen Worten — unter diesen Bedingungen vergiftet $HgCl_2$ die Desorption der Säure unter der Einwirkung der Wasserstoff nicht.

Tabelle 3.

Einwirkung von Wasserstoff auf die in Gegenwart von Luft aus einer 0·02 norm. HCl-Lösung adsorbierte Säure.

Kohle Nr. 4.

Prozent Pt	$HgCl_2$-Menge	c	a
0	0	0·0112	0·352
0·2	1	0·02	0·000

Aus einer neutralen Salzlösung ($NaCl$) wird in einer H_2-Atmosphäre auch bei Anwesenheit von Sublimat Alkali adsorbiert; die Lösung wird dabei sauer.

Tabelle 4.

Adsorption aus einer 0·1 norm. $NaCl$-Lösung in Wasserstoff.

Kohle Nr. 3 (0·75 g).

Prozent Pt	$HgCl_2$-Menge	Endkonzentration der Säure in der Lösung	Adsorbierte Alkalimenge
0·2	0	0·0037	0·049
0·2	0·6	0·030	0·040
0·2	1	0·025	0·033

Die Desorption der in Gegenwart von Luft adsorbierten Säure und die Adsorption von Alkali aus einer neutralen Salzlösung sind nur in dem Falle möglich, wenn die Kohle das Wasserstoffpotential annimmt und folglich der Sauerstoff von ihr entfernt ist. Die Reduktion des adsorbierten Sauerstoffs durch Wasserstoff wird also in einer sauren Lösung von Sublimat nicht vergiftet.

Höchst wahrscheinlich ist eine Reduktion des Sublimats notwendig, damit das Sublimat auf diese Reaktion einwirken kann. Bei saurer Reaktion des Mediums vollzieht sich die Reduktion des Sublimats nicht genügend rasch und der Sauerstoff wird entfernt, bevor die Platinzentren vergiftet werden.

B. Um die Reaktion zwischen adsorbiertem Sauerstoff und Wasserstoff zu beeinflussen, muss man günstigere Bedingungen für die Einwirkung des Sublimats schaffen, z. B. indem man das Sublimat auf der Kohle mittels eines Wasserstoffstromes zuerst fixiert oder die Vergiftung in einer alkalischen Lösung ausführt. Dieses kann unter folgenden Versuchsbedingungen ausgeführt werden:

Platinierte Kohle wird mit einer Sublimatlösung in Berührung gebracht und mit Wasserstoff 3 Stunden gesättigt; dann wird in das Gefäss Luft hineingelassen, Säure hinzugefügt und das Ganze 12 Stunden lang geschüttelt. Unter diesen Bedingungen wird die Säure von der Kohle in demselben Masse wie von nichtplatinierter Kohle adsorbiert (siehe auch Tabelle 1).

Tabelle 5. Adsorption aus 0·02 norm. HCl-Lösung in Gegenwart von Luft (Sublimat durch Wasserstoff fixiert).

Kohle Nr. 4.

Prozent Pt	$HgCl_2$-Menge	c	a
0	0	0·01	0·400
0·2	1	0·01	0·400

Wenn man aber jetzt Wasserstoff durch das Adsorptionsgefäss strömen lässt, so erfolgt keine vollständige Desorption der Säure, mit anderen Worten, die Platinzentren sind jetzt vergiftet.

Tabelle 6. Dieselbe Kohle nach Einwirkung von Wasserstoff.

Prozent Pt	$HgCl_2$-Menge	c	a
0	0	0·0112	0·352
0·2	1	0·0132	0·272

Folgender Versuch kann als Beweis dafür, dass unter diesen Bedingungen der Sauerstoff von der Kohle nicht vollständig entfernt wird, angeführt werden.

Die Kohle wird nach Zusatz einer Sublimatlösung während 3 Stunden mit Wasserstoff unter Schütteln gesättigt. Nachdem das Sublimat auf diese Weise auf der Kohle fixiert worden ist, wird der Wasserstoff durch längeres Schütteln in Gegenwart von Luft entfernt. Setzt man jetzt zur Kohle eine Lösung von $NaCl$ hinzu und sättigt das System wieder mit Wasserstoff, so erfolgt eine hydrolytische Adsorption der Säure (die Lösung wird alkalisch). Die Kohle behält also jetzt ihr Sauerstoffpotential auch in einer H_2-Atmosphäre.

Tabelle 7. Adsorption aus 0·1 norm. $NaCl$-Lösung in einer H_2-Atmosphäre durch platinierte Kohle, auf deren Oberfläche $HgCl_2$ mit Wasserstoff fixiert worden ist.

Kohle Nr. 3 (0·75 g).

Prozent Pt	$HgCl_2$-Menge	Konzentration von Alkali	Adsorbierte Säuremenge
0·2	1	0·00115	0·018

Lässt man platinierte Kohle Säure aus einer neutralen Salzlösung adsorbieren, so dass die Reaktion der Lösung alkalisch wird, fügt hierauf Sublimat hinzu und leitet Wasserstoff durch, so wird die adsorbierte Säure nicht wieder in Freiheit gesetzt. Die platinierte Kohle verhält sich also jetzt qualitativ wie nichtplatinierte.

Tabelle 8.

Adsorption aus 0·1 norm. $NaCl$-Lösung durch platinierte Kohle nach Vergiftung mit $HgCl_2$ in einer alkalischen Lösung.

Kohle Nr. 3.

Prozent Pt	$HgCl_2$-Menge	Konzentration von Alkali	Adsorbierte Säuremenge
0	0	0·0025	0·033
0·2	0·6	0·0015	0·020

Setzt man nacheinander Sublimat und Lauge zu platinierter Kohle, welche mit Sauerstoff in reinem Wasser gesättigt war, und sättigt sie dann mit Wasserstoff, so wird die Alkaliadsorption schon bei geringen Sublimatmengen gehemmt.

Tabelle 9.

Adsorption von Alkali aus einer 0·01 norm. Lösung in Wasserstoff.

Kohle Nr. 1.

Prozent *Pt*	$HgCl_2$-Menge	*c*	*a*
0·2	0	0·0032	0·272
0·2	0·01	0·0033	0·276
0·2	0·025	0·0042	0·208
0·2	0·05	0·0062	0·152
0·2	0·1	0·0076	0·098
0·2	0·25	0·0096	0·019
0·2	0·5	0·01	0·000
0·2	1	0·01	0·000

Die Wirkung des Sublimats äussert sich jetzt also darin, dass das Sublimat in alkalischer Lösung eine vollständige Entfernung des Sauerstoffs von der platinierten Kohle verhindert. Wie ersichtlich, verhält sich vergiftete sauerstoffbeladene Kohle in einer H_2-Atmosphäre ähnlich wie Kohle mit einem sehr kleinen *Pt*-Gehalt. Bei einem bestimmten Grade der Vergiftung geht die Entfernung des adsorbierten Sauerstoffs so weit, dass die Adsorption von Säure aus einer sauren Lösung nahezu verschwindet; die zurückbleibende Sauerstoffmenge genügt aber noch, um die Adsorption von Alkali aus einer alkalischen Lösung zu verhindern.

4. Vergiftung der Wasserstoffionenbildung auf platinierter Kohle.

Die Einstellung eines Wasserstoffpotentials ist nur nach Entfernung des Sauerstoffs von der Kohlenoberfläche möglich. Aber während es verhältnismässig leicht ist, diese Reaktion zu vergiften (Tabelle 9), wird die Bildung von Wasserstoffionen auf einer von Sauerstoff schon befreiten Kohle bedeutend schwächer vergiftet. Entfernt man den Sauerstoff durch Sättigung der platinierten Kohle mit Wasserstoff, fügt dann die $HgCl_2$-Lösung und endlich Lauge hinzu, so wird letztere merklich adsorbiert, sogar wenn die Menge von Sublimat 10 Einheitsmengen gleich ist.

Es folgt aus den Daten von Bruns und Frumkin[1]), dass etwa 0·1 Millimole Alkali auf Kosten der auf der Kohlenoberfläche schon vor Alkalizugabe vorhandenen *H*-Ionen adsorbiert werden können. Die tatsächlich adsorbierte Alkalimenge war aber stets bedeutend

[1]) Bruns und Frumkin, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 135. 1930.

Tabelle 10. Konzentration der Alkalilösung 0·01 norm.

Der Wasserstoff wurde 3 Stunden lang durchgeleitet, hierauf wurde die $HgCl_2$-Lösung hinzugefügt, 6 Stunden lang mit der Kohle geschüttelt; endlich wurde die Lauge zugesetzt und die Lösung mit der Kohle noch 12 Stunden lang geschüttelt. Diese Versuche wurden in dem auf Fig. 1 abgebildeten Gefäss ausgeführt.

Kohle Nr. 3.

Prozent *Pt*	$HgCl_2$-Menge	*c*	*a*
0·2	0	0·0017	0·332
0·2	1	0·0046	0·216
0·2	2	0·00455	0·214
0·2	4	0·00565	0·174
0·02	0	0·00367	0·253
0·02	10	0·00540	0·184

grösser; folglich kann die Hinzufügung von Sublimat die Ionisation von Wasserstoff an den Platinzentren der Kohle nicht vollständig verhindern, falls letztere vorher von Sauerstoff befreit worden ist.

5. Kohlen mit verschiedenen Platingehalten.

Beim Vergleich der Vergiftbarkeit von verschieden stark platinierten Kohlen beobachtet man eine gewisse Verschiebung der Grenze, bei welcher die vergiftende Wirkung des Sublimats noch hervortritt. Man muss wohl hier mit zwei Umständen rechnen: einerseits, je weniger Platin sich in der Kohle befindet, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass das Gift gerade an den Platinzentren der Kohlenoberfläche adsorbiert wird, und folglich desto schwerer ist es, eine solche Kohle zu vergiften. Mit anderen Worten, es übt die Kohlenoberfläche auf die Platinzentren eine gewisse Schutzwirkung aus, die desto mehr hervortritt, je geringer der Gehalt an Platin ist. Andererseits kann im Falle einer stark platinierten Kohle ein im Verhältnis zur Gesamtmenge geringer unvergiftet gebliebener Teil des Platins der Kohle schon alle Eigenschaften einer unvergifteten platinierten Kohle verleihen, da bekanntlich die Adsorption der Elektrolyten durch Kohle in einem ziemlich grossen Intervall der Konzentrationen von Platin ($> 0{\cdot}2\%$) sich nur wenig verändert, während bei einem geringeren Gehalte an Platin eine weitere Verminderung der *Pt*-Konzentration eine starke Abnahme des Einflusses der Platinierung hervorruft. Es muss deshalb die Kohle bei einem bestimmten Gehalt an Platin eine maximale Vergiftbarkeit zeigen, während stärker und

schwächer platinierte Kohlen sich schwerer vergiften lassen müssen. (Es werden dabei stets nicht etwa die vergiftenden Wirkungen von gleichen Mengen $HgCl_2$ pro Gramm Kohle verglichen, sondern die Wirkungen von $HgCl_2$-Mengen, die dem Pt-Gehalt der Kohle proportional sind.) Diese Schlüsse werden durch die Zahlen der Tabelle 11 bestätigt.

Tabelle 11. Adsorption aus einer 0·02 norm. Alkalilösung.
Kohle Nr. 2.

Prozent Pt	$HgCl_2$-Menge	c	a
2	0	0·0077	0·492
2	0·1	0·0077	0·492
0·2	0	0·0093	0·428
0·2	0·01	0·0093	0·428
0·2	0·05	0·0116	0·336
0·2	0·075	0·0180	0·076
0·2	0·1	0·019	0·048
0·005	0	0·018	0·067
0·005	0·1	0·018	0·067
0·005	0·4	0·0198	0·037

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, dass Sublimat, welches das Verhalten von unplatinierter Kohle gegenüber Elektrolyten nicht beeinflusst, ein starkes Gift für die Platinzentren der platinierten Kohle ist. Geringe Mengen von Sublimat genügen schon, um die Einstellung eines höheren Sauerstoffpotentials an der Oberfläche von platinierter Kohle zu verhindern. Auch die Reduktion von adsorbiertem Sauerstoff durch Wasserstoff (Einstellung eines Wasserstoffpotentials an sauerstoffhaltiger Kohle) wird durch Sublimat stark gehemmt, wenn die Vergiftung in einem alkalischen Medium ausgeführt wird, oder wenn man dafür Sorge trägt, das Sublimat auf der Kohlenoberfläche durch vorangehende Behandlung mit H_2 zu fixieren. Dagegen wird die Einstellung eines Wasserstoffpotentials an sauerstofffreier Kohle durch Sublimat nur schwach beeinflusst.

Moskau, Karpow-Institut für Chemie, Laboratorium f. physikal. Chemie.

Die Inversion von Saccharose durch wasserstoffgesättigte platinierte Kohle.

Von

B. Bruns und Marie Wanjan.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 7. 8. 30.)

Versuche über die Inversion von Saccharose durch aktivierte Kohle bei verschiedenen Gasbeladungen und deren Deutung auf Grund der Theorie der elektrischen Doppelsch'cht.

Miller und Bandemer[1]) fanden, dass bei der Zugabe von Kohle zu einer Lösung, welche Rohrzucker und Salzsäure enthielt, die Inversionsgeschwindigkeit abnimmt. Hierbei erwies sich, dass die Inversionsgeschwindigkeit der Konzentration des nichtadsorbierten Anteils der Salzsäure proportional ist; adsorbierte Säure verliert also die Fähigkeit, die Rohrzuckerinversion zu katalysieren. Daraus schliessen Miller und Bandemer, dass durch Kohle adsorbiertes HCl sich im undissoziierten Zustande befindet, mit anderen Worten, dass HCl von Kohle molekular adsorbiert wird.

Dieses Resultat kann man aber auch anders deuten, wenn man von der von A. Frumkin[2]) entwickelten Theorie ausgeht, der zufolge aktivierte Kohle in wässerigen Lösungen sich wie eine Gaselektrode verhält, deren Oberflächenladung durch die Gasatmosphäre und das p_H der Lösung bestimmt wird; und zwar sendet sauerstoffgesättigte Kohle OH'-Ionen in die Lösung und ladet sich dabei positiv auf; während wasserstoffgesättigte Kohle $H^{\cdot}$-Ionen in die Lösung schickt und sich negativ aufladet. Unter gewissen Umständen kann man allerdings eine Sauerstoffkohle erhalten, welche $H^{\cdot}$-Ionen abspaltet; auf diese Frage wollen wir aber hier nicht näher eingehen.

Bei der Adsorption von Elektrolyten zieht die positiv geladene Oberfläche Anionen aus der Lösung an, an deren Stelle OH'-Ionen in

---

[1]) Miller und Bandemer, J. Am. chem. Soc. **49**, 1686. 1927. Vgl. auch Kruyt, Z. Elektrochem. **35**, 539. 1929. [2]) Frumkin und Donde, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1816. 1927. Bruns und Frumkin, Z. physikal. Ch. (A) **141**, 141. 1929. Burstein und Frumkin, Z. physikal. Ch. (A) **141**, 219, 158. 1929. Bruns und Frumkin, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 125. 1930.

die Lösung übergehen. Die negativ geladene Oberfläche zieht dagegen Kationen aus der Lösung an, welche durch $H^{\cdot}$-Ionen ersetzt werden.

Es werden folglich im Falle einer HCl-Adsorption in der äusseren Belegung der Doppelschicht Cl'-Ionen und zum Teil OH'-Ionen vorhanden sein, während die $H^{\cdot}$-Ionen der Säure sich mit den OH'-Ionen der Doppelschicht unter Bildung von Wasser verbinden; eine Inversion der Saccharose durch die an Kohle adsorbierte Säure konnte man vom Standpunkt dieser Theorie also gar nicht erwarten. Wenn aber wasserstoffgesättigte Kohle sich in reinem Wasser befindet, sollte eine Inversionswirkung auftreten, da in diesem Falle in der äusseren Belegung der Doppelschicht $H^{\cdot}$-Ionen vorhanden sind.

In der vorliegenden Untersuchung gelang es nachzuweisen, dass diese Schlussfolgerung sich in der Tat bestätigen lässt.

Es sei hier noch hinzugefügt, dass eine invertierende Wirkung der an festen Oberflächen sitzenden $H^{\cdot}$-Ionen schon von Rice und Osugi[1]) an einigen Bodenarten beobachtet wurde. Diese Erscheinung wurde dann von Wiegner und Palmann[2]) an verschiedenen Suspensionen von saure Gruppen enthaltenden Stoffen untersucht.

Für unsere Versuche kam eine aktivierte Kohle zur Verwendung, welche nach der in den früheren Arbeiten beschriebenen Methode hergestellt war. Um die letzten Spuren von Asche aus der Kohle zu entfernen, wurde die aktivierte Kohle nach Miller mit Fluorwasserstoff und Salzsäure gereinigt. Um die Sättigung mit Wasserstoff bei Zimmertemperatur möglich zu machen, führten wir in die Kohle 0·5% *Pt* ein[3]).

Die für die Inversionsversuche verwandte Saccharose wurde durch dreimalige Umkristallisierung aus Saccharose von Kahlbaum erhalten und enthielt etwa 0·001% Asche.

In den ersten Versuchen wurde die Zuckerlösung mit platinierter Kohle einfach versetzt und das Ganze mit Wasserstoff gesättigt. Hierbei stellte es sich aber heraus, dass Saccharose in Gegenwart von platinierter Kohle durch den Luftsauerstoff unter Bildung von sauren Verbindungen, welche einen merklichen Einfluss auf die Inversion ausüben, oxydiert wird. Deshalb zogen wir es vor, bei späteren Versuchen die Kohle und die Zuckerlösung getrennt mit Wasserstoff zu

---

[1]) Rice und Osugi, Soil Science **5**, 333. 1918. [2]) Wiegner und Palmann, Verh. d. II. Komm. d. Intern. Bodenkundl. Ges. **13**, 92. 1929. Palmann, Kollch. Beih. **30**, 334. 1930. [3]) Bruns und Frumkin, loc. cit.

sättigen und sie erst dann zusammenzubringen, wenn der Sauerstoff schon entfernt war. Dabei kam das auf Fig. 1 abgebildete Gefäss zur Verwendung; die Bestimmung der Einzelteile dieses Gefässes wird aus der Beschreibung der Arbeitsmethode klar.

Zuerst wurden in den Schenkel A durch das Röhrchen a 25 cm³ einer 10%igen Zuckerlösung und in B durch b 2 g Kohle und 25 cm³ doppelt destilliertes Wasser eingeführt, wonach die Röhrchen a und b abgeschmolzen wurden. Der Wasserstoff trat durch die Röhrchen a' und b' in das System ein, sättigte die Flüssigkeit in A und B und strömte durch c, d und e hinaus. Nach 3stündiger Sättigung wurden

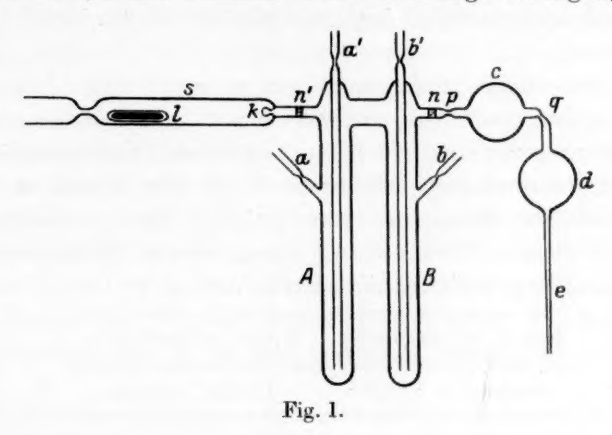


Fig. 1.

das Kapillarrohr e und die Röhrchen a' und b' abgeschmolzen, der Inhalt von A und B vermischt und das Ganze während 2 Stunden geschüttelt.

Im Falle eines Gehalts der Zuckerlösung an neutralen Salzen musste dabei eine hydrolytische Adsorption stattfinden. Infolgedessen würden $H^{\cdot}$-Ionen in der Lösung auftreten, welche die Saccharose invertieren könnten. Um dieser Erscheinung, sowie der durch die Adsorption an Kohle bedingten Veränderung der Zuckerkonzentration, welche sich übrigens unter den gewählten Versuchsbedingungen als unbedeutend erwies, Rechnung zu tragen, wurde ein Teil der Lösung nach dem Schütteln durch das Glasfilter n in die Kugeln c und d abfiltriert. Kugel c wurde sodann geöffnet und die Konzentration des Zuckers polarimetrisch bestimmt. Kugel d wurde zusammen mit dem Gefäss in den Thermostaten gebracht und diente zur Bestimmung einer etwaigen Wirkung der in der Lösung vorhandenen $H^{\cdot}$-Ionen. Der

eigentliche Inversionsversuch wurde während 48 Stunden bei 50° C ausgeführt. Zur Probeentnahme diente der seitliche Ansatz *s*, der vom Gefäss durch das dünnwandige Kügelchen *k* getrennt war. In *s* wurde das Röhrchen *l* eingeführt, welches ein eingeschmolzenes Stück Eisen enthielt, wonach der Ansatz *s* bis 10^{-5} mm Druck evakuiert und dann abgeschmolzen wurde; mit Hilfe von *l* wurde das Kügelchen *k* zerschlagen und die Flüssigkeit durch das Filter *n'* in *s* abfiltriert. Nach Abtrennung des Ansatzes *s* vom Gefäss wurde die Menge des invertierten Zuckers polarimetrisch bestimmt. Die Ausführung der Probeentnahme ohne Luftzutritt ergibt die Möglichkeit, die $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration der Lösung während des Versuchs direkt zu bestimmen.

Es schien uns nicht ausgeschlossen, dass neben der Inversion des Zuckers in Gegenwart von platinierter Kohle und Wasserstoff auch eine Hydrierung der sich bildenden Glukose stattfinden kann. Dieses würde die polarimetrisch erhaltenen Werte der Inversion fälschen. Daher wurde die Menge des invertierten Zuckers ausserdem nach Fehling bestimmt. Wie man aus den erhaltenen Daten sieht, geben beide Methoden gut übereinstimmende Werte.

Menge des invertierten Zuckers polarimetrisch bestimmt in Prozent	Menge des invertierten Zuckers mit Fehlingscher Lösung bestimmt
97·1	96·5

Während des Versuchs befand sich im Thermostaten noch eine Zuckerlösung, die verdünnte Salzsäure enthielt, was die invertierende Wirkung der Kohle mit derjenigen der Salzsäure zu vergleichen erlaubte. Es ergab sich, dass die Kohle, in der angegebenen Proportion zu der Flüssigkeit zugesetzt, einer 0·01 bis 0·02 norm. Salzsäure in ihrer Wirkung äquivalent war. Da die durch Titration bestimmte $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration der Lösung unter 10^{-4} lag, muss man mit Notwendigkeit die beobachtete Inversion der Anwesenheit der wasserstoffgesättigten Kohle zuschreiben. Dieser Schluss wurde noch durch die Bestimmung des Drehungsvermögens der Lösung im Kontrollkügelchen *c* erhärtet, welches sich nach dem Inversionsversuch als unverändert im Vergleich mit dem unmittelbar nach der Sättigung mit Wasserstoff geöffneten Kügelchen *d* erwies.

Um einen Vergleich der Wirkung verschiedener Gasbeladungen zu ermöglichen, führten wir noch einige Versuche mit sauerstoffge-

sättigter platinierter Kohle aus. Wie schon erwähnt wurde, oxydiert aber diese den Zucker unter Bildung von sauren Verbindungen. Obgleich die Inversionswirkung in diesem Falle trotzdem viel geringer als im Falle der wasserstoffgesättigten Kohle ist, konnte man aus diesem Grunde keine bindenden Schlüsse aus dem Vergleich der Wirkungen beider Kohlen ziehen.

Wir mussten daher nach einem anderen Wege suchen, um zu zeigen, dass die invertierende Wirkung der Kohle durch die Anwesenheit von Wasserstoff an der Kohlenoberfläche bedingt ist. Zu diesem Zwecke wurden Versuche mit einer bei 950° im Hochvakuum entgaster Kohle angestellt[1]). Nach 2tägiger Entgasung wurde die Kohle mit einer gleichfalls nach Möglichkeit entgasten Zuckerlösung zusammengebracht. Dabei wurden, um vollständig vergleichbare Resultate mit entgaster und wasserstoffgesättigter Kohle zu erhalten, in diesen Versuchen zunächst zwei Portionen Kohle im Vakuum entgast. Die eine wurde ohne Gaszutritt, die andere dagegen nach Füllung des Gefässes mit Wasserstoff abgeschmolzen. Die erhaltenen Daten zeigen, dass in Gegenwart von entgaster Kohle keine Zuckerinversion stattfindet, während eine im übrigen identische, aber mit Wasserstoff gesättigte Kohle eine merkliche Inversion hervorruft. Die beobachteten Drehungswinkel sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

Drehungswinkel nach dem Inversionsversuche.

Prozent Platin	Entgaste Kohle	Wasserstoffgesättigte Kohle
0·2	12·0°	8·2°
2·0	12·0°	8·1°

Ausgangslösung 12·0°.

Zusammenfassung.

1. Platinierte, mit Wasserstoff gesättigte Kohle beschleunigt die Zuckerinversion. Es wurde gezeigt, dass dieser Effekt durch die $H^{\cdot}$-Ionen der Doppelschicht und nicht etwa durch die $H^{\cdot}$-Ionen der Lösung bedingt ist.

---

[1]) Die Arbeitsmethode, die dabei zur Verwendung kam, ist mit der in der Abhandlung von BURSTEIN, FRUMKIN und LAWROWSKAJA (Z. physikal. Ch. (A) **150**, 421. 1930) beschriebenen nahezu identisch, so dass wir uns mit dem entsprechenden Hinweis begnügen können.

2. Entgaste Kohle besitzt nicht die Fähigkeit, Saccharose zu invertieren; diese wird ihr aber durch eine nachfolgende Sättigung mit Wasserstoff verliehen.

3. Sauerstoffgesättigte platinierte Kohle oxydiert den Zucker unter Bildung von sauren Verbindungen in der Lösung, was einen quantitativen Vergleich mit wasserstoffgesättigter Kohle unmöglich macht. Untersuchungen über die Kinetik der Inversion durch wasserstoffgesättigte Kohle und über die gemeinsame Wirkung von Elektrolyten und Kohle auf die Inversion sind im Gange.

Es sei uns erlaubt, auch an dieser Stelle Herrn Prof. A. Frumkin für die uns während dieser Arbeit zuteil gewordene Unterstützung unseren besten Dank auszusprechen.

Moskau, Karpow-Institut für Chemie, Laboratorium f. physikal. Chemie.

Juli 1930.

Über Korrosionserscheinungen.

17. Mitteilung:

M. Straumanis' Versuch einer Erklärung des Differenzeffekts.

Von

A. Thiel.

(Eingegangen am 3. 9. 30.)

Es wird dargelegt, dass die von M. STRAUMANIS versuchte Erklärung des Differenzeffekts nicht stichhaltig ist.

In einer Arbeit über die Theorie der Metallauflösung[1]) gibt M. STRAUMANIS eine Deutung des von J. ECKELL und mir[2]) gefundenen „Differenzeffekts", die, äusserlich betrachtet, so überaus einfach erscheint, dass der Leser sich mit Recht fragen kann, warum wir nicht unsererseits sogleich auf diese naheliegende Lösung gekommen sind. Sieht man aber näher zu, so zeigt sich, dass STRAUMANIS nichts Anderes tut, als dass er eine Unbekannte durch eine andere ersetzt. Er macht nämlich von der früher von ihm und M. CENTNERSZWER gefundenen Beziehung Gebrauch, dass eine Elektrode mit Selbstauflösung (Zink) bei erzwungener Verstärkung ihrer Auflösung eine Potentialveredelung zeigt, die der Entladungsstromstärke proportional ist. Damit ist dann natürlich eine höchst einfache „Erklärung" des Differenzeffekts gegeben. Aber diese Erklärung ist eben in Wirklichkeit gar keine Erklärung.

STRAUMANIS muss selbst zugeben[3]), dass es „gar nicht so leicht ist", die in Rede stehende Beziehung zwischen Potential und Stromstärke mit Hilfe der gültigen elektrochemischen Vorstellungen zu deuten. Man darf statt dessen getrost sagen, dass eine solche Deutung *einfach unmöglich* ist, und das war es gerade, was uns von einer Erklärung des Differenzeffekts auf solcher oder ähnlicher Grundlage abgehalten hat. Nichts beleuchtet besser die Sachlage, als dass STRAUMANIS[4]) zu dem höchst ungewöhnlichen Mittel greift, die Lösungstension in Abhängigkeit von der Auflösungsgeschwindigkeit zu setzen.

Zu solchen doch ganz unmöglichen Überlegungen kommt man auf dem von STRAUMANIS eingeschlagenen Wege meines Erachtens

---

[1]) Z. physikal. Ch. (A) **148**, 349. 1930. [2]) A. THIEL und J. ECKELL, Korrosion und Metallschutz **4**, 128. 1928. [3]) Loc. cit., S. 354, Anm. 1. [4]) STRAUMANIS, loc. cit., S. 354, Anm. 1.

deswegen, weil ein ungenügend definiertes und unzureichend geklärtes Phänomen als Grundlage genommen wird. Ich meine damit die Potentialbildung von Metallelektroden, die sich infolge von Lokalelementwirkung von selbst auflösen. Hier lässt sich doch gar nicht sagen, was „das Potential" einer solchen Elektrode bedeutet. Da sich die Elektrode in einem Entladungsprozess mit endlicher Geschwindigkeit betätigt, müssen die Elektroden der beteiligten Lokalelemente natürlich verschiedene Potentiale besitzen. Welches von diesen aber misst man eigentlich, wenn man den Heber der Normalelektrode an die Elektrode anlegt?

Gerade weil wir diese Sachlage als undurchsichtig und eine derartige Versuchsanordnung als nicht genügend sauber empfanden, haben wir unsererseits den Weg der „doppelten Zerlegung" der Lokalelemente eingeschlagen. Auf diesem Wege sind wir dann neuerdings[1]) zu einer ganz anderen, nicht weniger einfachen Deutung des Differenzeffekts gelangt, die sich in weiteren Versuchsreihen immer aufs neue bewährt hat. Um gewisse Zweifel, die in diesem Zusammenhang auftauchen könnten, von vornherein zu zerstreuen, bemerke ich hierzu noch, dass sich unser Differenzeffekt in genau derselben Weise zeigt, wenn man nicht mit einer Lösungselektrode (Cadmium) und zwei Entladungselektroden (Platin) arbeitet, sondern einer Platinelektrode zwei Cadmiumelektroden gegenüberstellt und auch hierbei das Dreielektrodensystem mit dem Zweielektrodensystem vergleicht. Diese Feststellung dürfte manche überflüssige Diskussion abschneiden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die von STRAUMANIS gegebene Theorie des Differenzeffekts verfehlt ist, weil sie ein mit Hilfe der gegenwärtigen theoretischen Vorstellungen nicht erklärbares Phänomen als Grundlage benutzt. Unter diesen Umständen bleibt auch meine Feststellung in Kraft, dass die früheren Untersuchungen von CENTNERSZWER und STRAUMANIS nichts zur Aufhellung des Differenzeffekts haben beitragen können.

Weiter möchte ich an dieser Stelle auf den Gegenstand nicht eingehen. Ich werde dazu Gelegenheit finden, wenn ich ausführlich über unsere neueren Versuche zur Theorie der Lokalelemente berichte.

---

[1]) A. THIEL und W. ERNST, Korrosion und Metallschutz **6**, 97. 1930 (16. Mitteilung).

Marburg, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

August 1930.

Die Hydrierungswärme von Äthylen.

Von

H. v. Wartenberg und G. Krause.

(Aus dem Anorg. Chem. Institut der Techn. Hochschule Danzig.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 29. 9. 30.)

Durch Hydrierung von C_2H_4 mit Hilfe des SKITAschen *Pd*-Soles im Calorimeter wurde die Reaktionswärme $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ zu $+30 \cdot 0 \pm 0 \cdot 3$ kcal (konstantes Volumen) gemessen.

1. Die Bildungswärmen der Kohlenwasserstoffe sind bis jetzt nur aus ihren Verbrennungswärmen berechenbar, so dass sich bei den bekannten Unterschieden der Messungen BERTHELOTS und THOMSENS Differenzen bis 100% ergeben. Es wurde daher beabsichtigt, von C_2H_2 ausgehend, dessen Zerfallswärme sehr gut bekannt ist[1]), durch direkte katalytische Hydrierung im Calorimeter eine Reihe von Kohlenwasserstoffe durchzumessen. Leider gelang es durchaus nicht, die Hydrierungswärme von C_2H_2 selbst zu bestimmen, da es sich stets bei Zimmertemperatur teilweise polymerisierte. Das nächste Glied, C_2H_4, liess sich aber gut untersuchen.

2. Als Katalysator war nur eine kolloidale Palladiumlösung nach SKITA[2]) brauchbar, die PAALsche Lösung schäumte zu stark. In 400 cm³ Wasser + 3 g Soda + 3 g Gummi arabicum wurden 3 g $PdCl_2$ gelöst, zum Sieden erhitzt und dialysiert. Die Lösung (etwa $^1/_2$% ig in bezug auf *Pd*) hat zu allen Versuchen gedient. Sie kam in ein hohes DEWAR-Gefäss (Fig. 1), durch dessen Gummistopfen das kalibrierte BECKMANN-Thermometer, ein elektrischer Heizer, ein Gasabströmungsrohr und ein unten mit einer SCHOTTschen Glasfilterplatte *G* 4 (Porenweite $5 \cdot 10^{-4}$ cm) verschlossenes Einleitungsrohr ragten. Das durchperlende Gas besorgte die Rührung. Die Gase mussten mit etwa $^3/_4$ Atm. Druck eingeleitet werden, zu dessen Einhaltung die weitschenkligen Manometerrohre dienten, welche zugleich Sicherheitsventile bildeten. Der H_2 kam aus einer Bombe und wurde über glühenden *Pt*-Asbest in einem Porzellanrohr geleitet. Das C_2H_4 kam aus einer gütigst von

---

[1]) MIXTER, Am. J. Sci. **22**, 13. 1906. [2]) SKITA und MEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 3584. 1912.

der I. G. Farbenindustrie A.-G. zur Verfügung gestellten Bombe und enthielt 0·3 % O_2 als schädliche Verunreinigung. Es wurde durch lange Spiralwaschflaschen, die eine mit häufig erneuerter Natriumhydrosulfitlösung (FRANZENsche Lösung), die andere mit *KHO* gewaschen. Die Gase passierten zwei kleine mit Wasser gefüllte Blasenzähler und traten feucht ins Calorimeter, so dass im Calorimeter keine Verdampfung von Wasser stattfand. Das Calorimeter wurde erst mit H_2 durchgespült und das C_2H_4 erst beigemischt, wenn die Messung beginnen sollte. Die Temperatursteigerung betrug etwa 0·1°/min. Am

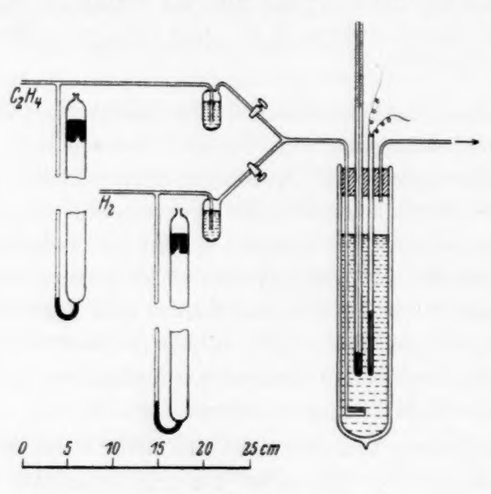


Fig. 1.

Schluss wurde noch 20 Minuten mit H_2 gespült, so dass alles C_2H_4 herausgewaschen wurde. Die Abgase (H_2, C_2H_4, C_2H_6 und N_2) konnten nicht gasanalytisch untersucht werden, da dies viel zu ungenau war. Sie wurden deshalb zunächst in einem 2 Liter Quecksilbergasometer gesammelt und dann nach Wegschaffung des C_2H_4 mit Kupferoxyd verbrannt und das gebildete CO_2 gewogen. Zur Beseitigung des C_2H_4 wurden die Gase durch ein schräges 30 cm langes Absorptionsrohr mit flüssigem Brom geleitet, das im Gegensatz zu den üblichen wässerigen Lösungen C_2H_4 rasch bromiert. Die Gase passierten dann eine kleine Waschflasche mit *KHO* zur Beseitigung des Bromdampfes und dann ein Perlenrohr, das in Eis stand, zur Beseitigung des $C_2H_4Br_2$, das bei 0° 2 mm Dampfdruck hat, und somit praktisch quantitativ verschwand. Daran schloss sich ein kleiner mit *KHO* gefüllter Blasen-

zähler und ein grosses $CaCl_2$-Rohr und ein auf 20 cm mit CuO gefülltes Porzellanrohr, das auf helle Rotglut erwärmt wurde. Hinter diesem folgte ein $CaCl_2$-Rohr und zwei gewogene Natronkalkröhren. Wenn der Gasometerinhalt ausgepresst war, wurde er noch zweimal mit je $^1/_2$ Liter kohlensäurefreier Luft nachgespült. 1 mg CO_2 entsprach 0·295 mg C_2H_6. Durch Blindversuche wurde festgestellt, dass in der Tat alles C_2H_4 quantitativ beseitigt wurde.

Der Wasserwert des Calorimeters wurde durch elektrische Heizung mit geeichten WESTON-Volt- und Amperemetern und guter Taschenuhr wiederholt bestimmt und erwies sich als konstant 410 g.

3. Das Resultat der Messungen ist in der Tabelle enthalten.

Nr.	Gang in °C/Min.	korr. Δt	cal	mg CO_2	kcal pro Mol
1	— 0·0002	0·606	248·5	715·8	30·6
2	— 0·0010	0·353	144·8	426·3	30·0
3	— 0·0007	0·495	203·0	592·5	30·2
4	— 0·0010	0·460	188·6	543·7	30·5
5	— 0·0003	0·640	262·4	756·2	30·6
6	+ 0·0003	0·505	207·0	607·7	30·0
7	+ 0·0003	0·369	151·3	424·1	31·4
8	+ 0·0003	0·447	183·2	516·0	31·3
9	— 0·0012	0·454	186·2	546·8	30·0
10	— 0·0015	0·499	204·7	543·9	30·3
11	— 0·0013	0·494	202·5	567·4	31·4
12	— 0·0010	0·537	220·2	622·7	31·1

Im Mittel resultieren also für die Reaktion bei konstantem Druck: $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6 + 30·6 \pm 0·3$ oder bei konstantem Volumen: $+30·0 \pm 0·3$ kcal. Diese Zahl lässt sich auch aus den Verbrennungswärmen von BERTHELOT und THOMSEN (diese auf konstantes Volumen umgerechnet) berechnen:

	THOMSEN	BERTHELOT
Verbrennung von C_2H_6 . . .	369·5	372·9
„ „ C_2H_4 . . .	332·3	341·5
„ „ H_2 . . .	67·5	67·5

$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6 + 30·3$ oder 36·1

Unser Wert ist also gleich dem THOMSENschen. In der Tat ist auch seine Verbrennungsmethode bei Gasen besser als die von BERTHELOT, da wesentlich mehr Gas verbrannt werden kann als bei der Explosionsmethode. Für flüssige und feste Kohlenwasserstoffe ist bekanntlich umgekehrt die BERTHELOTsche Methode entschieden besser. Natürlich ist unsere direkte Methode wesentlich genauer.

4. Wie schon eingangs erwähnt, missglückten sämtliche Versuche, C_2H_2 im Calorimeter zu hydrieren. Sowohl in wässeriger Suspension mit Pd-Sol als im trockenen Zustand mit SABATIERschem[1]) Pt-Schwarz oder mit Ni und Pd getränkten Tonscherben nach CARO[2]) als auch mit Al-Pulver[3]) bei Zimmertemperatur oder 100° entstanden beim Überleiten von C_2H_2 mit bis zu 10fachem H_2-Überschuss wohl C_2H_4 und C_2H_6 aber stets auch ölige oder gar kohlenartige Kondensationsprodukte, die sich später im Katalysator nachweisen liessen, und die eine ganz erheblich zu grosse Wärmetönung vortäuschten. Am besten arbeitete noch die Hydrierung von C_2H_2 zu C_2H_4 mit $CrCl_2$ nach W. TRAUBE[4]), die besonders bei Zumischung von VCl_2 ohne sichtliche Kondensation verlief aber leider viel zu langsam für calorimetrische Zwecke. Es entstand die Vermutung, dass das Tempo der Reaktion auf der geringen Lösungsgeschwindigkeit von C_2H_2 in Wasser beruhte. In der Tat verhält sich C_2H_2 ähnlich wie CO_2, indem sich nach 20 Minuten kräftigen Schüttelns erst 70% des Gleichgewichtsbetrages lösen. Aber auch eine gesättigte C_2H_2-Lösung reagierte beim Zufliessenlassen von $CrCl_2$ zu langsam. Leider musste daher das eigentliche Programm, die Kohlenwasserstoffbildungswärmen direkt an die C_2H_2-Bildungswärme anzuschliessen, aufgegeben werden.

---

[1]) SABATIER und SENDERENS, C. r. **131**, 40. 1900. [2]) CARO, D.R.P. 253160 und 339493. [3]) E.P. 325695. [4]) W. TRAUBE und PASSARGE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 1692. 1916.

Die Bildungswärme von Kupferchlorür und -chlorid.

Von

H. v. Wartenberg und **H. Werth.**

(Aus dem Anorg. Chem. Institut der Techn. Hochschule Danzig.)

(Eingegangen am 29. 9. 30.)

Durch direkte Synthese im Calorimeter wurden die Bildungswärmen von $CuCl_2$ und $CuCl$ aus den Elementen in wässeriger Lösung bestimmt, sowie die erforderlichen Korrektionswerte für die Lösungswärmen von Cl_2 und $CuCl_2$ in Wasser. Als Endwerte resultieren in geringer Abweichung von den alten THOMSEN- und BERTHELOTschen Zahlen für

$$Q_{CuCl_2} \quad 50{\cdot}8 \pm 0{\cdot}4$$
$$Q_{CuCl} \quad 32{\cdot}1 \pm 0{\cdot}4$$

wobei der letzte Wert genau mit dem von NOYES aus der elektromotorischen Kraft der $CuCl \mid H_2$-Kette berechneten übereinstimmt.

1. Gelegentlich einer anderen Untersuchung stiegen Zweifel an der Richtigkeit der Bildungswärmen von $CuCl$ und $CuCl_2$ von THOMSEN und BERTHELOT auf, welche durch eine möglichst direkte Bestimmungsmethode beseitigt werden sollten. Es wurden hierzu in einem passenden Apparat folgende Reaktionen calorimetrisch gemessen:

$$\text{I.} \quad Cu + Cl_2 + \text{aq} = CuCl_2 \text{ aq}$$
$$\text{II.} \quad CuCl + {}^1/_2 Cl_2 + \text{aq} = CuCl_2 \text{ aq}$$
$$\text{III.} \quad Cl_2 + \text{aq} = Cl_2 \text{ aq}$$
$$\text{IV.} \quad CuCl_2 + \text{aq} = CuCl_2 \text{ aq}$$

2. Für alle Versuche diente eine dünnwandige Glasflasche 8×16 cm (600 cm^3) mit 2×5 cm langen Tuben oben, welche zum Wärmeschutz in ein DEWAR-Gefäss 12×30 cm gestellt wurde. Durch die Tuben ragten, mit Kork abgedichtet, ein gut kalibriertes BECKMANN-Thermometer von TISCHER, ein Heizwiderstand und ein WITTscher Rührer mit lose aufgepasster Verschlussglocke. Das Calorimeter wurde elektrisch mit einem Silbercoulometer[1]) geeicht und stets dasselbe Gradintervall des Thermometers benutzt. Die Korrektionsrechnung für Wärmeaustausch erfolgt nach der Methode von W. BILTZ[2]). Durch den noch offenen Tubus wurde vor jedem Versuch Cl_2 eingeleitet

---

[1]) WARTENBERG und SCHÜTZA, Z. Elektrochem. **36**, 254. 1930. [2]) W. BILTZ, Z. anorg. Ch. **121**, 9. 1922.

bis zur Sättigung und die erforderlichen Substanzen eingebracht, welche in dünnwandig geblasenen Glasröhren abgewogen und eingeschmolzen waren und nach Erreichung der Temperaturkonstanz durch leichten Druck im Wasser zertrümmert wurden. Um eine rasche Aufwirblung zu erreichen waren etwa 5 g Asbestflocken dem Calorimeterwasser zugesetzt, welche das Absetzen der schweren Pulver völlig verhinderten.

Kupfer wurde nach D.R.P. 431437 als sehr feines Pulver durch Erhitzen von *Cu*-formiat hergestellt und in den Wägeröhrchen vor dem Versuch durch leichtes Erhitzen mit H_2 vollständig reduziert. Das $CuCl$ wurde durch Fällen seiner Lösung in HCl mit Wasser gewonnen, mit Alkohol gewaschen und gut getrocknet; es war weiss und luftbeständig. Wasserfreies $CuCl_2$ wurde durch Trocknen eines Präparates bei 140° im HCl-Strom erzeugt.

Im folgenden sind tabellarisch die Resultate für die anfangs erwähnten Reaktionen aufgeführt. Die in den Spalten 4 angeführte Temperaturkorrektur soll zur Beurteilung der Genauigkeit der Versuche dienen.

I.

Nr.	Gramm *Cu*	Wasserwert	Δt	An Δt angebrachte Korrektur	Wärmetönung (Mol)
1	0·8128	650·7	1·082	0·029	55·06
2	0·8352	641·1	1·134	0·001	55·34
3	0·8144	651·1	1·092	0·003	55·50
4	0·8857	646·8	1·193	0·033	55·38
5	0·7848	651·1	1·063	0·006	56·01
6	0·9062	647·6	1·219	0·010	55·37
7	0·8572	646·9	1·153	0·006	55·24

$Q = 55{\cdot}45 \pm 0{\cdot}1$

Mittlere Konzentration: 1 Mol $CuCl_2$ auf 2400 Mol Wasser.

II.

Nr.	Gramm *CuCl*	Wasserwert	Δt	An Δt angebrachte Korrektur	Wärmetönung (Mol
1	1·0614	616·4	0·463	0·008	26·63
2	1·1407	616·5	0·501	0·004	26·67
3	1·0218	622·0	0·442	0·001	26·65
4	0·9522	633·8	0·399	0·011	26·30
5	1·3800	661·5	0·563	0·008	26·72
6	1·3918	661·5	0·578	0·000	27·20
7	1·3397	662·0	0·525	0·006	26·29

$Q = 26{\cdot}64 \pm 0{\cdot}1$

Mittlere Konzentration: 1 Mol $CuCl_2$ auf 1500 Mol Wasser.

III.

Die bisher bestimmte Cl_2-Lösungswärme zeigt eine so starke Abhängigkeit (3 bis 6 kcal/Mol) von der Konzentration und Salzzusätzen, dass sie zweckmässig für die hier vorliegenden Verhältnisse gesondert bestimmt wurde. Das Cl_2 wurde zur Sättigung mit H_2O-Dampf erst durch zwei Waschflaschen geschickt, von denen die zweite mit derselben Lösung wie das Calorimeter gefüllt war. Zur Analyse des aufgenommenen Cl_2 wurden nach dem Versuch 75 cm³ aus der Calorimeterlösung in ein Kölbchen pipettiert und nach Bunsen das Cl_2 durch Kochen in KJ-Lösung übergetrieben und titriert. Eine direkte Titration war wegen der Ausfällung von CuJ nicht angängig.

Nr.	Wasserwert	Δt	An Δt angebrachte Korrektur	cm³ $^1/_{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$	Gramm $CuCl_2$ pro Liter	Wärmetönung pro Mol Cl_2
1	643·5	0·274	0·009	65·01	3·0	6·78
2	624·2	0·286	0·008	66·69	3·0	6·69
3	636·0	0·252	0·002	60·68	3·0	6·67
4	648·7	0·256	0·009	67·04	5·0	6·18
5	645·0	0·240	0·001	58·32	7·2	6·64
6	640·7	0·229	0·001	58·13	8·9	6·31

$$Q = 6{\cdot}54 \pm 0{\cdot}2$$

Der Cu-Gehalt hat also praktisch keinen Einfluss auf die Lösungswärme.

IV.

Bei der Messung der Lösungswärme von $CuCl_2$ im Cl_2-Wasser wurde eine Probe $CuCl_2$ nach der anderen gelöst, so dass die Lösung von Versuch zu Versuch gesättigter wurde und schliesslich die Summe aller Einzelmengen von $CuCl_2$ enthielt. Dabei sinkt ganz deutlich, aber für unsere Zwecke unwesentlich, die positive Lösungswärme, wie schon Reiter und van Dewenter[1]) fanden (in Wasser, nicht wie hier in Cl_2-Wasser). Um gut messbare Temperaturerhöhungen zu erhalten, mussten erheblich grössere $CuCl_2$-Konzentrationen angewandt werden als bei den Reaktionen I bis III. Die Wärmetönungen wurden deshalb in Abhängigkeit von der Verdünnung (Spalte 6) graphisch aufgetragen und linear auf eine Verdünnung von etwa 2000 Mol Wasser auf 1 Mol $CuCl_2$ extrapoliert.

---

[1]) Reiter und van Dewenter, Z. physikal. Ch. 5, 561. 1890.

Gramm $CuCl_2$	Wasserwert	Δt	An Δt angebrachte Korrektur	Wärme-tönung	Mol H_2O pro Mol $CuCl_2$
3·1961	651·0	0·407	0·014	11·14	1403
2·7346	646·6	0·343	0·002	10·91	756
3·0205	649·1	0·372	0·002	10·76	501
2·0908	650·8	0·250	0·002	10·71	327
2·4182	661·2	0·292	0·001	10·74	278

$Q = 10·85 \pm 0·1$

Q extrapoliert auf 2000 Mol H_2O/1 Mol $CuCl_2 = 11·2 \pm 0·1$.

4. Die Messungen lassen sich jetzt kombinieren. Dabei ist zu beachten, dass Q_I und Q_{II} korrigiert werden müssen mit Hilfe von Q_{III}, da ja gelöstes Cl_2 bei den Reaktionen verbraucht wurde, somit die entsprechende Lösungswärme Q_{III} addiert werden muss, und zwar bei II nur zur Hälfte. Man bekommt so die korrigierten Wärmetönungen:

$$Cu + Cl_2 + \text{aq} = CuCl_2\text{aq} + 62·0 \pm 0·3,$$
$$Cu + {}^1/_2 Cl_2 + \text{aq} = CuCl_2\text{aq} + 29·9 \pm 0·3,$$
$$CuCl_2 + \text{aq} = CuCl_2\text{aq} + 11·2 \pm 0·1,$$

woraus endgültig folgt für die wasserfreien Reaktionen:

$$Cu + Cl_2 = CuCl_2 + 50·8 \pm 0·4,$$
$$Cu + {}^1/_2 Cl_2 = CuCl + 32·1 \pm 0·4.$$

Die letztere Zahl ist in vollkommener Übereinstimmung mit der von Noyes[1]) aus der elektromotorischen Kraft des Elementes $(Pt)/H_2, HCl/CuCl/Cu$ bei 15° berechneten Wärmetönung der Reaktion:

$${}^1/_2 H_2 + CuCl = Cu + HCl\text{aq} + 7·2,$$

wenn man diese von der genau bekannten Bildungswärme 39·3 von HCl bei 200 Mol Wasser für 1 Mol HCl, den Noyesschen Versuchsbedingungen entsprechend, abzieht, wobei folgt

$$Cu + {}^1/_2 Cl_2 = CuCl + 32·1.$$

Der Thomsensche Wert 32·9 ist also offenbar etwas zu gross.

Für den $CuCl_2$-Wert fand Thomsen 51·6, Berthelot 51·4 kcal. Beide erscheinen auch etwas zu hoch. Die neuen Werte sind aber nur um etwa 2% kleiner als die alten.

---

[1]) Noyes, J. Am. chem. Soc. **40**, 763. 1918.

Hydratationswärme und Energieinhalt der cis- und trans-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure und der primären Ionen.

Von

Albert Wassermann.

(Eingegangen am 23. 9. 30.)

Es wird die relative Grösse der Hydratationswärme für die primären Anionen der cis- und trans-Cyclohexan-1, 2-dicarbonsäure ebenso ermittelt, wie dies beim primären Maleat und Fumarat in einer früheren Mitteilung beschrieben wurde. Weiter wird versucht, durch calorimetrische Bestimmungen das erhaltene Resultat zu bestätigen und zu erweitern. Zum Schluss wird die Solvatation der undissoziierten Säuren besprochen.

1. Zur Abschätzung der Hydratationswärme des primären Maleates und Fumarates haben wir den von M. Born[1]) und N. Bjerrum und E. Larsson[2]) abgeleiteten Ausdruck verwendet:

$$\frac{(z\varepsilon)^2}{2r}\left(1-\frac{1}{D}-\frac{1}{D^2}\frac{dD}{dT}\right). \tag{1}$$

Es bedeutet D die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, T die Temperatur, ε das elektrische Elementarquantum, z die Wertigkeit und r den „effektiven Radius“ des betreffenden Ions. r erhielten wir[3]) aus den Ionenteilungskoeffizienten zwischen Wasser und wasserhaltigem Alkohol. Nach N. Bjerrum und E. Larsson[2]) gilt nämlich:

$$-\log K_A + \log K_W = P_{(\overset{+}{H})} + P_e. \tag{2}$$

Hier ist K_A die Dissoziationskonstante im alkoholischen Medium, K_W die Dissoziationskonstante in Wasser, $P_{(\overset{+}{H})}$ der Verteilungsexponent des Wasserstoffions und P_e der elektrische Anteil des Verteilungsexponenten des Säureanions:

$$P_e = \frac{(z\varepsilon)^2}{2rkT}\left(\frac{1}{D_A}-\frac{1}{D_W}\right) \tag{3}$$

[k = Boltzmann-Konstante, D_W = Dielektrizitätskonstante des Wassers, D_A = Dielektrizitätskonstante des alkoholischen Mediums und r = der in (1) einzusetzende „effektive Radius“ des Säureanions.]

---

[1]) M. Born, Z. Physik **1**, 45. 1920. [2]) N. Bjerrum und E. Larsson, Z. physikal. Ch. **127**, 358. 1927. [3]) „Die zwischenmolekularen Bindungsfestigkeiten der Fumar- und Maleinsäure und ihrer Dimethylester“ [Z. physikal. Ch. (A) **146**, 418. 1930]. Im folgenden zitiert als I.

Die ersten Dissoziationskonstanten der cis- und trans-Cyclohexan-1, 2-dicarbonsäure in Wasser und 50%igem Methylalkohol sind bekannt[1]).

Tabelle 1. Die ersten Dissoziationskonstanten der cis- und trans-Cyclohexan-1, 2-dicarbonsäure in Wasser und 50%igem Methylalkohol.

	trans-Säure	cis-Säure
$-\log K_1$ (Wasser)	4·18	4·34
$-\log K_1$ (50%iger Methylalkohol) . .	5·38	5·26
$-\log K_A + \log K_W$	1·20	0·92

Unter Benutzung von Tabelle 1 erhält man nach (2) und (3):

$$r_{\mathrm{trans}} < r_{\mathrm{cis}}\ ^{2}). \qquad (4)$$

Aus (4) und (1) ergibt sich für die Hydratationswärme des primären Anions der trans-Säure ein grösserer Wert als für das primäre Anion der cis-Säure[3]).

$$\overline{3'^{\mathrm{trans}}, 4'^{\mathrm{trans}}} > \overline{3'^{\mathrm{cis}}, 4'^{\mathrm{cis}}}. \qquad (5)$$

Die Ionen der Cyclohexan-1, 2-dicarbonsäuren entsprechen somit in ihrem Verhalten dem primären Fumarat und Maleat.

2. Früher mitgeteilte Untersuchungen[4]) machen es wahrscheinlich, dass der „thermochemische Energieinhalt" geometrisch isomerer Ionen nahe übereinstimmt. Sollte im Energieinhalt der gasförmigen, primären Hexahydro-orthophthalate ein messbarer Unterschied bestehen, so sind wir durch die Arbeiten von W. HEISENBERG[5]), F. HUND[6]) und P. DEBYE[7]) in der Lage vorauszusagen, dass dem primären cis-Ion eine grössere Stabilität entsprechen wird. Die negativ geladene $CO\bar{O}$-Gruppe wird in der undissoziierten Carboxylgruppe ein elektrisches Moment induzieren, das in der cis-Form grösser sein muss, wegen des kleineren Abstandes der Substituenten. Die $CO\bar{O}-COOH$-Gruppen werden sich deshalb im cis-Ion stärker anziehen als in der trans-Ver-

---

[1]) W. OSTWALD, zitiert nach A. v. BAEYER, Lieb. Ann. **269**, 163. 1892. R. KUHN und A. WASSERMANN, Helv. chim. Acta **11**, 50. 1928. Die Zahlen der Tabelle 1 wurden der zweiten Arbeit entnommen. Vgl. auch die Tabellen 10 und 13 des Versuchsteils. [2]) Über diese r-Werte vgl. I, S. 424, Fussnote 2. [3]) Zur Bezeichnungsweise vgl. I, Schema 3, S. 421 und das nachfolgende Schema 1 auf S. 115. [4]) I, Z. physikal. Ch. (A) **146**, 446, 462. 1930. [5]) W. HEISENBERG, Z. Physik **26**, 196. 1924. [6]) F. HUND, Z. Physik **31**, 81. 1925. Leipziger Vorträge **1929**, 78. Vgl. auch I: S. 426, Fussnote 4. [7]) P. DEBYE, Polare Molekeln. Leipzig 1929, S. 62, 74ff.

bindung und diese letztere wird sich deshalb leichter in Atome aufspalten lassen.

Im folgenden Schema 1 kann dies dadurch zum Ausdruck gebracht werden, dass

$$\overline{1, 4'^{\text{trans}}} \geqq \overline{1, 4'^{\text{cis}}} \tag{6}$$

Schema 1[1]).

Verbrennungs-, Lösungs- und erste Ionisationswärme der cis- und trans-Cyclohexan-1, 2-dicarbonsäure und Hydratationswärme der primären Anionen.

1		2 cis		3′ cis	4′ cis	Zunehmender Energieinhalt →
1	2 trans		3′ trans		4′ trans	

$\overline{1, 2}$ = Verbrennungswärme, $\overline{2, 3'}$ = Lösungswärme + erste Ionisationswärme, $\overline{3', 4'}$ = Hydratationswärme der primären Ionen. 1 = Energieniveau von gasförmigem CO_2 und flüssigem H_2O, 2 = Energieniveau der festen Säuren, 3′ = Energieniveau der primären Anionen in verdünnter wässeriger Lösung, 4′ = Energieniveau der gasförmigen primären Anionen.

Durch die Bestimmung der Verbrennungswärme der festen Säuren der Lösungswärme und der ersten Ionisationswärme kann für cis- und trans-Form das Energieniveau 3′ experimentell bestimmt werden.

Eine einfache Überlegung[2]) zeigt nun, dass

$$\overline{1, 3'^{\text{cis}}} \leqq \overline{1, 3'^{\text{trans}}} \tag{7}$$

zwar mit (5) und (6) vereinbar ist[3]), aber ebenso mit der Annahme, dass die Hydratationswärme des cis-Ions grösser ist. Dagegen ist

$$\overline{1, 3'^{\text{cis}}} > \overline{1, 3'^{\text{trans}}} \tag{8}$$

nur mit einer stärkeren Hydratation des primären trans-Ions zu erklären, wenn nur (6) richtig ist. Das Experiment hat also zwischen (7) und (8) zu entscheiden.

Die Verbrennungswärme der festen cis- und trans-Cyclohexan-1, 2-dicarbonsäure wurde von Herrn Dr. F. Müffer im Laboratorium von Herrn Prof. Dr. W. A. Roth in Braunschweig gemessen[4]) (siehe Spalte 1 der Tabelle 2). Die in Spalte 2 der Tabelle verzeichneten Summen aus Lösungswärme und erster Ionisationswärme wurde eben-

---

[1]) Vgl. I: S. 421, Fussnote und die Beispiele auf S. 422 und S. 426. [2]) Am besten an Hand eines graphischen Schemas. [3]) Wenn $[\overline{1, 4'^{\text{trans}}} - \overline{1, 4'^{\text{cis}}}] > [\overline{3'^{\text{trans}}, 4'^{\text{trans}}} - \overline{3'^{\text{cis}}, 4'^{\text{cis}}}]$. [4]) Im November 1928. Es sei nochmals für die freundliche Hilfe herzlichst gedankt.

falls calorimetrisch bestimmt[1]) und daraus in Spalte 3 der Energieinhalt der primären Anionen in Lösung berechnet (Energieniveau 3′ aus Schema 1).

Tabelle 2.

Verbrennungswärme, Lösungs- und erste Ionisationswärme der cis- und trans-Cyclohexan-1, 2-dicarbonsäure.

	1	2	3
	Verbrennungswärme[2]) in kcal/Mol	Lösungswärme + erste Ionisationswärme in kcal/Mol[4])	Energieinhalt der primären Anionen in verdünnter Lösung in kcal/Mol
cis-Säure . .	931·9	— 7·49	939·4
trans-Säure.	929·5[3])	— 6·48	936·0

Es ergibt sich in der Tat $\overline{1,3'}^{cis} > \overline{1,3'}^{trans}$, wobei es auch unabhängig von den Verbrennungswärmen auffallend ist, dass der Wert $\overline{2^{trans}, 3'^{trans}}$ um 1 kcal/Mol kleiner ist als der entsprechende Wert der cis-Säure[5]). Die Verhältnisse werden am einfachsten durch die Annahme erklärt, dass die Hydratationswärme des primären trans-Ions grösser ist, was in Abschnitt 1 auf einem anderen Weg wahrscheinlich gemacht wurde.

Die „meso-trans-Stellung"[6]), die auf Grund der Existenz des inneren Säureanhydrides der trans-Cyclohexan-1, 2-dicarbonsäure sowohl für die undissoziierte Säure als auch für ihre Ionen in Betracht käme[7]), kann mit den thermochemischen Versuchen ebensowenig wie mit den Dissoziationskonstanten[8]) und dem Adsorptionsverhalten[1]) in Einklang gebracht werden[9]).

---

[1]) Näheres im Versuchsteil. [2]) $t \sim 19°$ konstantes Volumen. Mittlere Abweichung vom Mittel bei der cis-Säure = 0·9‰, bei der trans-Säure = 0·6‰. [3]) Vgl. H. Hartmann, Diss. Delft 1925, S. 118. [4]) $t \sim 18{\cdot}5°$ Unsicherheit höchstens 0·1‰ der Verbrennungswärme. [5]) Bei Fumar- und Maleinsäure ist $\overline{2^M, 3'^M} < \overline{2^F, 3'^F}$. Vgl. I: S. 425, Fussnote 4. [6]) Vgl. J. Bredt, Lieb. Ann. **437**, 1. 1924. [7]) R. Kuhn und A. Wassermann, Helv. chim. Acta **11**, 50, 71. 1928. [8]) R. Kuhn und A. Wassermann, Helv. chim. Acta **11**, loc. cit. [9]) Trotz der Beweglichkeit der Cyclohexan-1, 2-dicarbonsäure [vgl. z. B. G. Vavon und P. Peignier, Bl. Soc. chim. France (4) **45**, 293. 1929] scheint im vorliegenden Falle die Ionisation mit keiner wesentlichen Konfigurationsänderung verknüpft zu sein. Siehe auch R. Kuhn und A. Wassermann, loc. cit.

3. Aus den mitgeteilten Verbrennungswärmen der Hexahydroorthophthalsäuren ergibt sich, dass die feste cis-Säure um 2·4 kcal/Mol energiereicher ist als die trans-Verbindung. Dieser Unterschied beruht aber zum Teil auf einer geringeren zwischenmolekularen Bindungsfestigkeit der cis-Säure, was aus den folgenden Zahlen zu ersehen ist.

Tabelle 3. Schmelzpunkte, Molvolumina und Löslichkeiten der cis- und trans-Cyclohexan-1, 2-dicarbonsäure.

	Schmelzpunkte in Grad	Molvolumen in cm^3 [1]	Löslichkeit[2]
cis-Säure. . .	192	126·5	leichter löslich
trans-Säure .	218	120·4	schwerer löslich

Wie in anderen Fällen[3]) geht mit den schwächeren Kohäsionskräften ein niedrigerer Schmelzpunkt grösserer Löslichkeit und ein grösseres Molvolumen Hand in Hand. Die Verbrennungswärme der gasförmigen Säuren unterscheidet sich deshalb um weniger als 2·4 kcal/Mol.

Bei Fumar- und Maleinsäuredimethylester entsprach ein um 11 cm^3 grösseres Molvolumen des cis-Esters einer um etwa 3 kcal/Mol schwächeren zwischenmolekularen Bindungsfestigkeit[4]). Im vorliegenden Fall (Differenz der Molvolumina $\simeq$ 6 cm^3) dürfte die Sublimationswärme der cis-Säure schätzungsweise um 1 bis 2 kcal/Mol kleiner sein als die der trans-Verbindung. Dann stimmen aber auch hier[5]) die Verbrennungswärmen der gasförmigen Säuren innerhalb der Versuchsfehler überein:

$$\overline{1,4}^{cis} = \overline{1,4}^{trans}. \quad (9)$$

[1]) Dichtebestimmungen bei 0° mit Überlaufpyknometern nach W. HIEBER und K. RIES (Z. anorg. Ch. **180**, 225. 1929). Sperrflüssigkeit Benzin $d_4^0 = 0·7257$. [2]) A. v. BAEYER, Lieb. Ann. **245**, 173. 1888. [3]) Vgl. eine Zusammenstellung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 559. 1930). [4]) I: und zwar S. 419 und 420. [5]) Vgl. die in Fussnote 7, S. 116 zitierten Arbeiten des Verfassers. In allen untersuchten Fällen, in denen der Energieinhalt geometrisch isomerer Verbindungen nahe übereinstimmte, handelte es sich um Isomeriefälle, bedingt durch Lagenverschiedenheit von Substituenten. Anders ist es, wenn wir cis-trans-isomere mehrkernige Verbindungen betrachten. Hier kann der cis-Form ein anderer Spannungszustand als dem trans-Molekül entsprechen, wodurch eine beträchtliche Verschiedenheit der zwischenatomaren Bindungsfestigkeiten bewirkt werden kann. Vgl. dazu die Arbeit von W. HÜCKEL in Fortschr. Ch., Physik und physikal. Ch. **19**, H. 4, 1928.

Schema 2[1]).

Verbrennungs-, Lösungs- und Hydratationswärme der cis- und trans-Cyclohexan-1, 2-dicarbonsäure.

1		2 cis	3 cis	4 cis Zunehmender Energieinhalt →
1	2 trans		3 trans	4 trans

$\overline{1,2}$ = Verbrennungswärme, $\overline{2,3}$ = Lösungswärme, $\overline{3,4}$ = Hydratationswärme. 1 = Energieniveau von gasförmigem CO_2 und flüssigem H_2O, 2 = Energieniveau der festen Säuren, 3 = Energieniveau der undissoziierten Säuren in verdünnter wässeriger Lösung, 4 = Energieniveau der gasförmigen Säuren.

In der Mitteilung über den Energieinhalt der Fumar- und Maleinsäure[2]) haben wir geschlossen, dass die Hydratationswärme der Fumarsäure grösser ist als die der cis-Verbindung, weil sich ergeben hatte, dass sich sowohl primäres als auch sekundäres Fumarat stärker hydratisiert als die entsprechenden Maleationen. Bei der Cyclohexan-1, 2-dicarbonsäure besteht nun die Möglichkeit experimentell zu zeigen, dass in Analogie zu Ungleichung (5) gilt:

$$\overline{3^{\text{trans}}, 4^{\text{trans}}} \geqq \overline{3^{\text{cis}}, 4^{\text{cis}}}. \qquad (10)$$

Wäre nämlich (10) unrichtig, so müsste bei Gültigkeit von (9)

$$\overline{1, 3^{\text{trans}}} > \overline{1, 3^{\text{cis}}}. \qquad (11)$$

Zur Prüfung von (10) ist es notwendig, das Niveau 3 (Schema 2) für cis- und trans-Säure zu ermitteln.

Da die Verbrennungswärmen bekannt sind, mussten noch die Lösungswärmen[3]) bestimmt werden. Um aus den in Tabelle 2 in Spalte 2 angegebenen Zahlen die Lösungswärme zu erhalten, haben wir die ersten Ionisationswärmen aus der Temperaturabhängigkeit der ersten Dissoziationskonstanten berechnet.

Aus den Spalten 1 und 2 der Tabelle 4 erhält man unter Benutzung der Verbrennungswärmen den in Spalte 3 angegebenen Energieinhalt der undissoziierten Säuren in verdünnter Lösung. Innerhalb der Versuchsfehler der Verbrennungswärmen ist $\overline{1, 3^{\text{cis}}} = \overline{1, 3^{\text{trans}}}$, so dass sich also die relative Grösse der Hydratationswärmen beim

---

[1]) Vgl. Fussnote 1 auf S. 115. [2]) I: S. 425. [3]) Es sind dies die „wahren" Lösungswärmen. Vgl. I: S. 444, Fussnote 1. Zur Bezeichnungsweise vgl. auch z. B. E. Lange, Fortschr. Ch., Physik und physik. Ch. **19**, H. 6. 1928.

Tabelle 4. **Erste Ionisationswärme und Lösungswärme der cis- und trans-Cyclohexan-1, 2-dicarbonsäure.**

	1	2	3
	Erste Ionisationswärme in kcal/Mol	Lösungswärme in kcal/Mol	Energieinhalt der undissoziierten Säuren in wässeriger Lösung in kcal/Mol
cis-Säure. . .	— 1·1	— 6·4	938·3
trans-Säure .	+ 1·9	— 8·4	937·9

Übergang von den primären Ionen zu den undissoziierten Säuren nicht umkehrt[1]) [Ansatz (10) und (5)].

4. Das Studium molekularer Schichten an Grenzflächen zeigt, dass gewissen Atomen und Atomgruppen in organischen Molekülen eine besonders grosse Affinität zum Lösungsmittel zukommt[2]). Dies kann als ein Sonderfall der P. Pfeifferschen Lokalisationstheorie der Nebenvalenzbindung[3]) aufgefasst werden, die auch für das Problem der Solvatation von Bedeutung ist.

So könnte man erwarten, dass in den primären Ionen geometrisch isomerer Dicarbonsäuren für die Ausrichtung der Wasserdipole[4]) lediglich die geladene $CO\bar{O}$-Gruppe massgebend ist. Die mitgeteilten Zahlen veranschaulichen, dass mit dieser Vorstellung die Verhältnisse nicht befriedigend dargestellt werden können. Es ist wahrscheinlich, dass auch solche Teile des Moleküls, die nach aussen hin neutral erscheinen, in Abständen molekularer Dimensionen so starke elektrostatische

---

1) Beim Vergleich des Energieinhaltes der Lösung der Fumar- und Maleinsäure hatte es sich gezeigt, dass $\overline{1,3}^M > \overline{1,3}^F$. Trotzdem war es nicht möglich eine stärkere Hydratation der cis-Säure auszuschliessen. Dies hängt damit zusammen, dass $\overline{2^{trans},4^{trans}} - \overline{2^{cis},4^{cis}}$ bei den Äthylen-dicarbonsäuren wahrscheinlich grösser ist als bei den hydrierten Phthalsäuren.

2) J. Langmuir, J. Am. chem. Soc. **39**, 1848. 1917. W. D. Harkins und G. L. Clark, J. Am. chem. Soc. **39**, 541. 1917. Vgl. auch J. H. Hildebrand und J. M. Carter, Pr. Nat. Acad. Washington **16**, 285. 1930.

3) P. Pfeiffer, Z. anorg. Ch. **137**, 275. 1924. Organische Molekülverbindungen Stuttgart 1927, S. 15ff.

4) Über die dem Solvatationsvorgang zugrunde liegenden molekulartheoretischen Vorstellungen vgl. vor allem K. Fajans, Naturw. **9**, 729. 1921; sowie K. F. Herzfeld, Physikal. Z. **22**, 186. 1921. **23**, 95. 1921. K. F. Herzfeld und F. Fischer, Z. Elektrochem. **28**, 460. 1922. Thermodynamisch wurden hiergehörige Fragen von E. Lange und K. P. Miščenko behandelt [Z. physikal. Ch. (A) **149**, 1. 1930]. Vgl. ferner die in der Arbeit dieser Autoren in Fussnote 3, S. 2 zitierte Literatur, sowie I: S. 422, Fussnote 3 und H. Ulich, Z. Elektrochem. **36**, 497. 1930.

Kräfte entfalten, dass eine beträchtliche Beeinflussung des Lösungsmittels stattfindet[1]).

Die Kenntnis der Solvatation elektroneutraler Partikel ist sicherlich für Fragen der physikalischen[2]), organischen[3]) und auch physiologischen[4]) Chemie von einer gewissen Bedeutung und vielleicht auf Grund der DEBYEschen Dipoltheorie einer theoretischen Behandlung zugänglich.

Versuchsteil.

Präparate.

Die Darstellung der cis- und trans-Cyclohexan-dicarbonsäure erfolgte nach der Vorschrift von O. DIELS und K. ALDER[5]). Das Anhydrid der cis-Δ-1, 4-Tetrahydrophthalsäure[6]) kristallisiert aus absolutem Äther in millimeterlangen Nadeln. Schmelzpunkt in Übereinstimmung mit DIELS und ALDER 101° korrigiert.

---

[1]) Siehe dazu die Arbeit von G. JUNG über die Elektrostriktion gelöster Dipolmoleküle [Z. physikal. Ch. (B) **3**, 204. 1929].

[2]) Vgl. die Arbeiten von N. MENSCHUTKIN über den Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Siehe auch C. N. HINSHELWOOD, „Reaktionskinetik gasförmiger Systeme", Leipzig 1928, S. 2. A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH haben die RAMAN-Spektra binärer Flüssigkeitsgemische untersucht und auf die Bedeutung der Assoziation für die spektroskopischen Befunde hingewiesen (Physikal. Z. **31**, 514. 1930). Über den Einfluss der Molekularassoziation auf physikalische Eigenschaften der Lösungen siehe z. B. Arbeiten von J. ERRERA (Z. physikal. Ch. **138**, 332. 1928. **140**, 273. 1929). Dort auch weitere Literatur.

Ferner haben W. PAULI und E. VALKO in der „Elektrochemie der Kolloide", Wien 1929, die Beziehungen der Solvatation zu anderen Eigenschaften der Kolloide dargelegt (vor allem in Kapitel 25). Die Bedeutung der Wasserbindung für das physikalisch-chemische Verhalten einiger Eiweisskörper ergibt sich aus den Arbeiten von W. PAULI (Klin. Wochenschr. **8**, Nr. 15, 673. 1929; ferner W. PAULI und H. WITT, Bioch. Z. **174**, 308. 1926; W. PAULI, Bioch. Z. **202**, 337. 1928; TAKEO ITO und W. PAULI, Bioch. Z. **213**, 95. 1929).

[3]) Hier denke ich vor allem an quantitative Untersuchungen über Radikaldissoziation von ST. GOLDSCHMIDT und J. BADER, Lieb. Ann. **473**, 137. 1929. K. ZIEGLER und L. EWALD, Lieb. Ann. **473**, 163. 1929 und K. ZIEGLER, L. EWALD und P. ORTH, Lieb. Ann. **479**, 277. 1930.

[4]) O. FÜRTH, „Die Kolloidchemie des Muskels und ihre Beziehungen zu den Problemen der Kontraktion und Starre". Ergeb. Physiol. **17**, 363. 1919. K. H. MEYER, „Über Feinbau, Festigkeit und Kontraktilität tierischer Gewebe". Bioch. Z. **214**, 253. 1929. Siehe auch O. MEYERHOF, „Die chemischen Vorgänge im Muskel". Berlin 1930, z. B. S. 296ff.

[5]) O. DIELS und K. ALDER, Lieb. Ann. **460**, 98. 1928.

[6]) Vgl. O. DIELS und K. ALDER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2087. 1929.

2·957 mg Substanz geben 1·33 mg H_2O und 6·79 mg CO_2.
Gefunden: $C = 62·6\%$, $H = 5·0\%$.
Berechnet: $C_8H_8O_3$, $C = 63·1\%$, $H = 5·3\%$.

Hydrolyse[1]) und Reduktion lieferten in quantitativer Ausbeute die cis-Hexahydrophthalsäure. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt[2]) 190°. Vor den Messungen wurde viermal aus reinem Wasser umkristallisiert. Wegen der kleinen zweiten Dissoziationskonstanten lässt sich die Säure mit Phenolphthalein nicht titrieren. Zu den folgenden Bestimmungen wurde ein Gemisch gleicher Teile Phenolphthalein und „Tropaeolin 0" verwendet und auf deutlich Rotgelb titriert.

0·4265 g Säure entsprechen 0·1982 g $NaOH$[3]).
Äquivalentgewicht gefunden 85·9.
Äquivalentgewicht berechnet 86·05.

Neutralisation mit analysenreiner Natronlauge ergibt nach dem Abdampfen am Wasserbad das wasserfreie Dinatriumsalz der cis-Hexahydrophthalsäure[4]). (Winzige rechteckige Blättchen.) Vor der Analyse wurde zur Gewichtskonstanz scharf getrocknet.

8·944 mg Substanz geben 5·867 mg Natriumsulfat.
Gefunden: $Na = 21·27\%$.
Berechnet: $Na = 21·32\%$.

Die trans-Säure wurde nach der Vorschrift A. v. BAEYERS[5]) aus der cis-Säure dargestellt. Konstanter Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt[3]) 220°.

0·5475 g Säure entsprechen 0·2547 g $NaOH$.
Äquivalentgewicht gefunden 86·0 (Titration mit Phenolphthalein).

Darstellung des wasserfreien Dinatriumsalzes wie bei der cis-Säure[5]) (längliche kleine Prismen).

8·132 mg Substanz geben 5·272 mg Natriumsulfat.
Gefunden: $Na = 21·34\%$.

Thermochemische Messungen.

Die in Tabelle 2 angegebenen Summen der Lösungswärme und der ersten Ionisationswärme mussten wegen der Schwerlöslichkeit und der schlechten Benetzbarkeit der Säuren aus der Auflösungswärme der festen Säuren in zwei Äquivalenten Natronlauge berechnet werden.

---

[1]) Schmelzpunkt der cis-Δ-1, 4-Tetrahydrophthalsäure 166°. [2]) Mit Originalpräparaten A. v. BAEYERS. Siehe R. KUHN und A. WASSERMANN, Helv. chim. Acta **11**, 50. 1928, und zwar S. 60. [4]) Vgl. Tabelle 11, I: S. 438. [5]) A. v. BAEYER, Lieb. Ann. **258**, 217. 1890.

Man erhält so die Summe aus Lösungswärme und erster und zweiter Ionisationswärme[1]) (Messungen in Tabelle 5 und 6). Die zweiten Ionisationswärmen wurden in Tabelle 7 und 8 gesondert bestimmt.

Die Wärmetönung wurde in einem isothermen Calorimeter[2]) gemessen. Über die Bestimmung der Auflösungswärme fester Carbonsäuren in Natronlauge[3]) und die Genauigkeit der Messungen können wir ebenfalls auf frühere Mitteilungen verweisen[1]).

Tabelle 5. Neutralisationswärme der festen cis-Cyclohexan-1, 2-dicarbonsäure in 2 Mol *NaOH*.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
18·38	0	433	5·52	9·102	183·3	1·5425	0·03939	20·44	20·27
18·81	0	449	4·44	7·3999	150·4	1·2677	0·03046	20·42	
18·87	+ 0·011	461	2·33	3·579	79·69	0·6830	0·01483	20·07	
18·28	0	495	2·86	4·300	89·83	0·7668	0·01463	20·16	

Tabelle 6. Neutralisationswärme der festen trans-Cyclohexan-1, 2-dicarbonsäure in 2 Mol *NaOH*.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
18·65	– 0·0045	444	5·98	10·14	200·5	1·6286	0·04131	21·18	21·22
18·48	– 0·004	444	4·56	7·504	151·1	1·2252	0·03023	21·23	
18·37	– 0·010	464	2·67	4·213	83·50	0·6749	0·01463	21·29	
18·41	– 0·050	456	3·37	5·158	84·1	0·6823	0·01501	21·21	

Die Bedeutung der Zahlen der Tabellen 5 und 6 entspricht z. B. den früher mitgeteilten Tabellen 12 und 13[4]). Bei Kenntnis der Dissoziationswärme des Wassers[5]) ergeben sich aus den Spalten 10 folgende Zahlen für die Summe der Lösungswärme und der ersten und zweiten Ionisationswärme

$$\text{cis-Säure} = -7\cdot19 \text{ kcal/Mol}$$
$$\text{trans-Säure} = -6\cdot24 \text{ kcal/Mol.}$$

Die zweiten Ionisationswärmen (J_{II}) wurden durch Bestimmung der Wärmetönung folgender Reaktionen ermittelt:

$$C_6H_{10}{}^{COONa}_{COONa} + HCl \rightarrow NaCl + C_6H_{10}{}^{COONa}_{COOH} + Q_1 \qquad (12)$$

$$C_6H_{10}{}^{COONa}_{COOH} + NaOH \rightarrow H_2O + C_6H_{10}{}^{COONa}_{COONa} + Q_2. \qquad (13)$$

[1]) Vgl. I: S. 430ff. [2]) Z. physikal. Ch. (A) **146**, 409. 1930. [3]) Nach Beendigung der Bestimmung wurde die neutrale *Na*-Salzlösung zur Trockene eingedampft und die Di-natriumsalze wie beschrieben analysiert. Das diente zur Kontrolle, ob sich die Säuren vollständig umgesetzt hatten. [4]) Z. physikal. Ch. (A) **146**, 439. 1930. [5]) I. Tabelle 10.

Aus Q_1 erhält man J_{II} wenn man die Verdünnungswärme der Salzsäure berücksichtigt[1]). $Q_2' = Q_W - J_{II}$. Q_W ist die Dissoziationswärme des Wassers und Q_2' erhält man aus Q_2 wenn die Verdünnungswärme der Natronlauge in Rechnung gesetzt wird[2]). Ein Vergleich von (12) und (13) zeigt, dass für vorliegendem Zweck die Natriumsalze der Dicarbonsäuren als weitgehend dissoziiert angesehen werden dürfen.

Das Calorimeter mit dem die Messungen in den folgenden Tabellen 7 und 8 ausgeführt wurden, haben wir an anderer Stelle[3]) ausführlich beschrieben.

Tabelle 7. **Zweite Ionisationswärme der cis- und trans-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure.**

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
a	18·62	+ 0·3145	334	0·02422	0·02473	301·6	1·160	6·433	14·08	14·18	14·1
b	18·59	+ 0·311	334	0·02423	0·02474	301·7	1·160	6·436	13·90	14·00	
c	18·57	+ 0·311	337	0·02427	0·02479	304·1	1·160	6·501	13·90	14·00	14·0
d	18·57	+ 0·311	341	0·02417	0·02468	308·7	1·160	5·566	13·90	14·00	

In Tabelle 7 [Messungen nach (13)] beziehen sich die Horizontalspalten a und b auf die cis-Säure, die Spalten c und d auf die trans-Säure. In Spalte 1 steht die Calorimetertemperatur in Grad Celsius, in Spalte 2 die korrigierte Temperaturänderung des Calorimeters in Grad Celsius, in Spalte 3 der Wasserwert in cal/Grad, in Spalte 4 die Konzentration[4]) des entstandenen Di-natriumsalzes in Mol/1000 g Lösung, in Spalte 5 die Konzentration des ursprünglich vorhandenen Mononatriumsalzes, in Spalte 6 die Menge der Mononatriumsalzlösung in Gramm, in Spalte 7 die Konzentration der zugeführten Lauge, in Spalte 8 die Gramm zugefügte Natronlauge, in Spalte 9 die beobachtete Wärmetönung in kcal/Mol, in Spalte 10 der korrigierte Wert (Verdünnungswärme der Natronlauge im Konzentrationsintervall Spalte 7 und 4) und in Spalte 11 der Mittelwert aus den beiden Bestimmungen in Spalte 10.

In Tabelle 8 [Messungen nach (12)] findet man in Spalte 1 die Calorimetertemperatur, in Spalte 2 die korrigierte Temperaturänderung des Calorimeters, beide Angaben in Grad Celsius, in Spalte 3 den

[1]) Nach Messungen von M. Wrewsky und N. Sawaritzky, Z. physikal. Ch. **112**, 92. 1924. T. W. Richards, B. J. Mair und L. P. Hall, J. Am. chem. Soc. **51**, 727. 1929. [2]) T. W. Richards und F. T. Gucker, J. Am. chem. Soc. **51**, 712. 1929. [3]) Vgl. Z. physikal. Ch. (A) **146**, loc. cit., und zwar S. 430 und S. 455. [4]) Alle weiteren Konzentrationsangaben auch der folgenden Tabelle 8 bedeuten Mol/1000 g Lösung.

Tabelle 8. **Zweite Ionisationswärme der cis- und trans-Cyclohexan-1, 2-dicarbonsäure.**

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
cis-Säure. . .	18·47	+ 0·0485	420	0·05333	0·05425	393·3	3·378	6·305	0·96	0·20
trans-Säure .	18·48	+ 0·0462	430	0·05333	0·05425	406·2	3·378	6·512	0·91	0·14

Wasserwert in cal/Grad in Spalte 4 die Konzentration des entstandenen Mononatriumsalzes, in Spalte 5 die Konzentration des ursprünglich vorhandenen Di-natriumsalzes in Spalte 6 die Gramm Di-natriumsalzlösung, in Spalte 7 die Konzentration der zugefügten Salzsäure, in Spalte 8 die Gramm zugefügter Salzsäure, in Spalte 9 die beobachtete Wärmetönung in kcal/Mol und in Spalte 10 wurde die Verdünnungswärme der Salzsäure abgezogen. (Konzentrationsintervall Spalte 7 und 4.)

Die Werte der Spalte 11 der Tabelle 7 ($14{\cdot}1-Q_W$ und $14{\cdot}0-Q_W$) stimmen für unsere Zwecke genügend mit den Zahlen der Spalte 10 in Tabelle 8 überein. Als Mittelwert erhalten wir für die zweite Ionisationswärme der cis- und trans-Cyclohexan-1, 2-dicarbonsäure:

$$\text{cis-Säure} = +0{\cdot}30 \text{ kcal/Mol}$$
$$\text{trans-Säure} = +0{\cdot}24 \text{ kcal/Mol.}$$

Dissoziationsmessungen.

Zur Messung der ersten Dissoziationskonstanten der cis- und trans-Hexahydrophthalsäure bei verschiedenen Temperaturen wurde die Wasserstoffionenaktivität äquimolarer Mischungen der Säuren und ihrer Mono-Na-Salze[1]) elektrometrisch mit Chinhydron bestimmt. Als Ableitungselektrode verwendeten wir die von E. BIILMANN[2]) empfohlene VEIBELsche Elektrode[3]), deren Wasserstoffionenaktivität nach E. BIILMANN[2]) 2·029 beträgt. Ein etwas kleinerer Wert ergibt sich unter Benutzung des DEBYE-HÜCKELschen Aktivitätskoeffizienten, wenn nach N. BJERRUM[4]) mit einem Volumparameter $= 3{\cdot}4 \cdot 10^{-8}$ cm gerechnet wird. Da unsere Zahlen jedoch nur relativ richtig sein müssen, haben wir es vorgezogen, den E. BIILMANNschen Wert beizubehalten. Auch die Temperaturabhängigkeit der p_{aH} der Ableitungselektrode wurde nicht berücksichtigt. Nach der DEBYE-HÜCKELschen

[1]) Die Darstellung erfolgte durch Zufügen CO_2-freier Lauge zur abgewogenen Menge der Säure. Verdünnt wurde mit Leitfähigkeitswasser. [2]) E. BIILMANN, Bl. Soc. chim. France [4] 41, 213. 1927, und zwar S. 251. [3]) STIG VEIBEL, J. chem. Soc. London **123**, 2203. 1923. [4]) N. BJERRUM, Danske Selsk. Skr. **7**, Nr. 9. 1926.

Formel würde eine Korrektur in vorliegendem Temperaturintervall weniger als 0·01 im p_{aH} betragen.

Das Diffusionspotential wurde experimentell nach N. BJERRUM[1]) eliminiert, jedoch macht es nirgends mehr als 0·5 Millivolt aus. Die in die Tabellen aufgenommenen EMK-Werte sind bezüglich des Diffusionspotentials korrigiert.

Das verwendete Potentiometer war ein Instrument von LEEDS und NORTHRUP, Philadelphia, Type K. Das Normalelement war reichsamtlich geeicht. Zur Herstellung der gewünschten Temperatur wurde ein Bad aus Eis und Wasser und ein Ölthermostat (elektrisch geheizt) verwendet. Die ersten Ablesungen der EMK wurden frühestens 40 Minuten nach dem Einsenken der Elektroden gemacht. Nach Beendigung der Messung wurde auch die Temperatur in den Elektroden gemessen[2]). Die Temperaturangaben sind auf ±0·1° genau[3]). Sämtliche Messungen sind auf eine 0·9 molare KCl-Lösung reduziert[4]).

In Spalte 1 der Tabellen 9—14 findet man die Konzentration der freien Dicarbonsäure bzw. ihres Mononatriumsalzes in Mol/Liter, in Spalte 2 die EMK in Millivolt, in Spalte 3 den negativen Logarithmus der gemessenen Wasserstoffionenaktivität der Pufferlösung, in Spalte 4 die Ionenstärke[5]) der Lösung, in Spalte 5 den nach DEBYE-HÜCKEL

Tabelle 9. Erste Dissoziationskonstante der cis-Cyclohexan-1, 2-dicarbonsäure in Wasser. $t = 1·2°$.
$-\log K_1 = 4·42$.

1	2	3	4	5	6
$RCOOH = RCOONa$	EMK	$-\log a_H$	μ	$-\log f$	$-\log K_1$
0·0313	123·8	4·304	0·12	0·122	4·426
0·0313	124·2	4·311	0·12	0·122	4·433
0·0219	123·5	4·298	0·11	0·118	4·416
0·0219	123·0	4·289	0·11	0·118	4·407
0·0153	122·8	4·286	0·11	0·118	4·404
0·0153	123·0	4·289	0·11	0·118	4·407
0·0107	125·0	4·326	0·10	0·114	4·440
0·0107	125·0	4·326	0·10	0·114	4·440

[1]) N. BJERRUM, Z. physikal. Ch. **53**, 428. 1905. Vgl. auch N. BJERRUM und A. UNMACK, Danske Selsk. Skr. **9**, Nr. 1. 1929. [2]) Mit geeichten Thermometern. [3]) Über die notwendige Genauigkeit der Temperatur vgl. E. BIILMANN, loc. cit., und zwar S. 278. [4]) Vgl. z. B. R. KUHN und A. WASSERMANN, Helv. chim. Acta **11**, 35. 1928. [5]) Im Sinne von G. M. LEWIS. Vgl. G. M. LEWIS und M. RANDALL, Thermodynamik, Wien 1927.

Tabelle 10. Erste Dissoziationskonstante der cis-Cyclohexan-1, 2-dicarbonsäure in Wasser. $t = 21{\cdot}5°$.

$-\log K_1 = 4{\cdot}35$.

1	2	3	4	5	6
$RCOOH = RCOONa$	EMK	$-\log a_H$	μ	$-\log f$	$-\log K_1$
0·0313	131	4·270	0·12	0·125	4·395
0·0313	127·5	4·210	0·12	0·125	4·335
0·0219	127	4·202	0·11	0·121	4·323
0·0219	127	4·202	0·11	0·121	4·323
0·0153	130·0	4·253	0·11	0·121	4·374
0·0153	130·0	4·253	0·11	0·121	4·374
0·0107	128·0	4·219	0·10	0·117	4·336
0·0107	128·3	4·224	0·10	0·117	4·341

Tabelle 11. Erste Dissoziationskonstante der cis-Cyclohexan-1, 2-dicarbonsäure in Wasser. $t = 37{\cdot}9°$.

$-\log K_1 = 4{\cdot}31$.

1	2	3	4	5	6
$RCOOH = RCOONa$	EMK	$-\log a_H$	μ	$-\log f$	$-\log K_1$
0·0313	131·3	4·157	0·12	0·127	4·284
0·0313	131·5	4·160	0·12	0·127	4·287
0·0219	133·5	4·193	0·11	0·123	4·316
0·0219	134·0	4·201	0·11	0·123	4·323
0·0153	134·0	4·201	0·11	0·123	4·323
0·0153	133·5	4·193	0·11	0·123	4·316
0·0107	134·5	4·209	0·10	0·119	4·328
0·0107	134·0	4·201	0·10	0·119	4·320

Tabelle 12. Erste Dissoziationskonstante der trans-Cyclohexan-1, 2-dicarbonsäure in Wasser. $t = 0{\cdot}8°$.

$-\log K_1 = 3{\cdot}97$.

1	2	3	3'	4	5	6
$RCOOH = RCOONa$	EMK	$-\log a_H$	$+\log a$	μ	$-\log f$	$-\log K_1$
0·0124	101·5	3·897	0·007	0·10	0·114	4·004
0·0124	101·5	3·897	0·007	0·10	0·114	4·004
0·00706	99·5	3·860	0·018	0·10	0·114	3·956
0·00706	100	3·869	0·017	0·10	0·114	3·966
0·00554	98	3·833	0·024	0·10	0·114	3·923
0·00554	99	3·851	0·022	0·10	0·114	3·943

Tabelle 13. **Erste Dissoziationskonstante der trans-Cyclohexan-1, 2-dicarbonsäure in Wasser.** $t = 21{\cdot}0°$. $-\log K_1 = 4{\cdot}13$.

1	2	3	3′	4	5	6
$RCOOH = RCOONa$	EMK	$-\log a_H$	$+\log a$	μ	$-\log f$	$-\log K_1$
0·0248 [1]	119·3	4·074	0·003	0·11	0·121	4·192
0·0248	118·5	4·057	0·003	0·11	0·121	4·175
0·0124	114·5	3·990	0·007	0·10	0·117	4·100
0·0124	114·5	3·990	0·007	0·10	0·117	4·100
0·00388	116	4·017	0·023	0·09	0·114	4·108
0·00388	116	4·017	0·023	0·09	0·114	4·108

Tabelle 14. **Erste Dissoziationskonstante der trans-Cyclohexan-1, 2-dicarbonsäure in Wasser.** $t = 38{\cdot}0°$. $-\log K_1 = 4{\cdot}15$.

1	2	3	3′	4	5	6
$RCOOH = RCOONa$	EMK	$-\log a_H$	$+\log a$	μ	$-\log f$	$-\log K_1$
0·0124	123·2	4·025	0·007	0·10	0·119	4·137
0·0124	123·0	4·022	0·007	0·10	0·119	4·134
0·00792	122	4·006	0·011	0·10	0·119	4·114
0·00792	122	4·006	0·011	0·10	0·119	4·114
0·00554	123	4·022	0·016	0·10	0·119	4·125
0·00554	123	4·022	0·016	0·10	0·119	4·125
0·0248	127·3	4·091	0·003	0·11	0·123	4·211
0·0248	127·3	4·091	0·003	0·11	0·123	4·211

berechneten Aktivitätskoeffizienten des Mononatriumsalzes [2]) und in Spalte 6 den negativen Logarithmus der ersten Dissoziationskonstanten. Bei den Messungen der trans-Säure musste wegen der kleineren Konzentration in Spalte 1 auch die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung berücksichtigt werden. Dies geschah in Spalte 3′, in der

$$a = \frac{[\text{Mononatriumsalz}] + [H^+]}{[\text{Undissoziierte Säure}] - [H^+]}$$

bedeutet. Wegen der kleinen Korrektur durfte statt $[H^+]$, a_H verwendet werden.

Die Integration der VAN 'T HOFFschen Gleichung erfolgte graphisch, indem $-R$ in K_1 gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen wurde. Innerhalb der Versuchsfehler ergeben sich gerade Linien, deren Neigung die in Tabelle 4 in Spalte 1 angegebenen ersten Ionisationswärmen sind. Die Zahlen sind auf 0·1—0·2 kcal/Mol genau.

---

[1]) Übersättigte Lösung. [2]) Auch hier wurde der Volumparameter $3{\cdot}4 \cdot 10^{-8}$ cm gesetzt.

Die erste Dissoziationskonstante der cis-Cyclohexan-1, 2-dicarbonsäure wächst mit steigender Temperatur. Dem entspricht es, dass bei der Dissoziation in H^+ und primäres Anion Wärme aus der Umgebung adsorbiert wird[1]). Der K_1-Wert der trans-Säure sinkt hingegen bei Temperatursteigerung. Hier wird also beim Dissoziationsvorgang Wärme an die Umgebung abgegeben. Unter Beachtung dieser Verhältnisse wurden die Zahlen in Spalte 2 Tabelle 4 aus den Werten der Spalte 2 Tabelle 2 erhalten.

Zusammenfassung.

Bestimmung der Lösungswärme, der ersten und der zweiten Ionisationswärme der cis- und trans-Cyclohexan-1, 2-dicarbonsäure.

Mitteilung der Verbrennungswärmen der beiden Säuren, sowie Bestimmung ihrer Molvolumina bei 0°.

Die relative Grösse der Hydratationswärme der isomeren, primären Anionen stimmt nicht überein. Auf zwei verschiedenen Wegen kommen wir zu der Auffassung, dass das trans-Ion stärker hydratisiert ist. Das Verhalten der primären Hexahydroorthophthalate entspricht den Ionen der Fumar- und Maleinsäure.

Daraus folgt, dass die „meso-trans-Stellung" auch mit den thermochemischen Versuchen nicht vereinbart werden kann.

Es wird gezeigt, dass die Hydratationswärme der undissoziierten cis-Hexahydrophthalsäure nicht messbar grösser ist als die der trans-Säure. Die relative Grösse der Hydratationswärmen kehrt sich also bei Übergang von den Ionen zu den undissoziierten Säuren nicht um.

Herrn Prof. R. Kuhn danke ich herzlichst für sein förderndes Interesse. Ein Teil der Versuche wurde ausgeführt, als mir ein Stipendium der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung stand, wofür ich ebenfalls meinen verbindlichsten Dank ausspreche. Der I. G. Farbenindustrie A.-G. danke ich für ein wertvolles Präparat und Herrn Dipl.-Ing. J. Feldmann für seine Hilfe bei der Darstellung der zu den Messungen verwendeten Säuren.

[1]) Zunahme der Dissoziationskonstanten mit steigender Temperatur entspricht allgemein einer exothermen Reaktion (vgl. z. B. A. Eucken, Lehrb. d. chem. Physik 1930, S. 381.

Zürich, Labor. f. allg. u. analyt. Chem. der Eidg. Techn. Hochschule und
Heidelberg, Kaiser Wilhelm-Institut f. Med. Forschung, Institut f. Chemie.

Eine Hypothese betreffend den Quellungsdruck.

Von

J. J. Bikerman.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 3. 9. 30.)

1. In echten Lösungen sind die Kraftquellen punktförmig, in Gelen flächenförmig; darin liegt der Unterschied zwischen dem osmotischen und dem Quellungsdruck, sonst scheinen die Gesetze der beiden gleich zu sein. 2. Diese Gleichheit erstreckt sich auch auf konzentrierte Systeme. 3. Anwendung der Theorie auf Kohle und eindimensionale Kraftquellen. 4. Zusammenfassung.

1.

Unmittelbare Messungen des Quellungsdruckes P_q wurden von E. Posnjak[1]) ausgeführt. Sie ergaben, dass P_q mit der Volumkonzentration des Gels C (g Trockensubstanz in 1 cm³ gequollenem Gel) gemäss der Gleichung

$$P_q = \mathfrak{P} \cdot C^{\mathfrak{k}} \tag{1}$$

ansteigt; $\mathfrak{P}$ ist eine Konstante. Der Exponent $\mathfrak{k}$ war für sämtliche untersuchten Systeme (Gelatine in Wasser, Kautschuk in elf organischen Flüssigkeiten) annähernd gleich, und zwar gleich 3. Eine Erklärung dafür konnte bisher nicht gegeben werden[2]).

Die Messungen Posnjaks beschränkten sich auf bereits so stark gequollene Gele, dass ihr weiteres Quellen ohne eine messbare Wärmetönung und merkliche Volumkontraktion vor sich ging. Im entsprechenden Verdünnungsgebiet der echten Lösungen gilt auch für den osmotischen Druck P_0 die Gleichung (1), nur ist hier $\mathfrak{k} = 1$. Man hat

$$P_0 = nkT = \frac{kT}{v}, \tag{2}$$

wenn n die Anzahl gelöster Moleküle in 1 cm³ Lösung, v das auf ein gelöstes Molekül entfallende Volumen in Kubikzentimeter, $k = 1{\cdot}37 \cdot 10^{-16}$ erg/Grad, T die absolute Temperatur bedeutet.

Schreibt man nun

$$v = \frac{8\,l^3}{3}, \tag{3}$$

so ist offenbar l die halbe Diagonale des als Würfel gedachten Volumens v. Denkt man sich die gelösten Moleküle in erster Annäherung

---

[1]) E. Posnjak, Kollch. Beih. 3, 417. 1912; H. Freundlich, Kapillarchemie, 3. Aufl., Leipzig 1923, S. 928. [2]) Vgl. J. R. Katz, Kollch. Beih. 9, 114. 1917.

im einfachen kubischen Gitter angeordnet und betrachtet jedes gelöste Molekül als einen Mittelpunkt der Kräfte, die auf das Lösungsmittel wirken und deren Stärke mit steigender Entfernung vom Mittelpunkt abnimmt, so ist l die Entfernung zwischen dem Molekül und dem Ort des schwächsten Feldes. Wir führen (3) in (2) ein:

$$P_0 = \frac{3kT}{8l^3}. \tag{4}$$

Dies besagt, dass die Beeinflussung des Lösungsmittels durch den gelösten Stoff, deren Mass der osmotische Druck ist, in grösseren Entfernungen von der Kraftquelle (das ist in hohen Verdünnungen) sich umgekehrt proportional der dritten Potenz der Entfernung ändert. Die Hypothese, die in der Überschrift erwähnt wurde, lautet nun: Der durch (4) ausgedrückte Zusammenhang zwischen Druck und Abstand gilt auch für den Quellungsdruck.

Der Unterschied gegenüber dem osmotischen Druck besteht aber darin, dass die Kraftquellen in echten Lösungen punktförmig, in zweiphasigen Gelen dagegen flächenförmig sind. Dadurch ergibt sich eine andere Beziehung zwischen Druck und Konzentration. War der Zusammenhang zwischen dem Abstand l und der Verdünnung v bei Lösungen durch Gleichung (3) gegeben, so findet man für Gele:

$$l = \frac{V}{S} = \frac{1}{CS}, \tag{5}$$

wenn mit S die auf 1 g Trockensubstanz bezogene („spezifische") Oberfläche und mit V das Gelvolumen, das dieses Gramm Substanz enthält, bezeichnet werden; l kann als die Dicke der adsorbierten Schicht aufgefasst werden, da ja die freie Oberfläche dieser Schicht der Ort des schwächsten Feldes ist. Aus (4) und (5) folgt

$$P_q = \frac{3kT}{8} \cdot S^3 \cdot C^3 \tag{6}$$

in Übereinstimmung mit (1).

Bei bekannten P_q und C lässt sich nach (6) die spezifische Oberfläche S des Gels ermitteln. Für in Wasser quellende Gelatine findet man auf Grund der Ergebnisse Posnjaks (loc. cit., Tabelle 23) $S = 1{\cdot}1 \cdot 10^7\ \mathrm{cm^2/g}$. Die spezifische Oberfläche der Tierkohle wird auf $0{\cdot}2 \cdot 10^7\ \mathrm{cm^2/g}$, die von Siloxen auf $0{\cdot}35 \cdot 10^7\ \mathrm{cm^2/g}$ geschätzt[1]);

[1]) H. Freundlich, Kapillarchemie, 4. Aufl. (unter Mitwirkung von J. Bikerman), Bd. I, S. 323.

die nach (6) berechnete Oberfläche ist also — wenn auch sehr gross — so doch von der zu erwartenden Grössenordnung.

Der Ausdruck (6) für P_q enthält keine vom Lösungsmittel abhängige Grösse, falls allerdings die spezifische Oberfläche des Gels in verschiedenen Quellungsmitteln gleich ist[1]). Dann müsste sich die Volumkonzentration C bei gleichem Gel und gleichem Druck P_q für verschiedene Flüssigkeiten als gleich erweisen. Die nachstehende Tabelle[2]) zeigt, dass C sich immerhin in engeren Grenzen bewegt als z. B. die Gewichtskonzentration C' (Gramm in Gramm Gemisch); man merkt das namentlich beim Vergleich von Äther und Chloroform, die sehr verschiedene Dichten haben. Der quellende Körper war Kautschuk, P_q ist in g/cm² angegeben. Die Messungen mit Äthylenchlorid scheinen durch irgendein Versehen entstellt zu sein.

Quellungsmittel	$P_q = 1120$ g/cm²		$P_q = 2120$ g/cm²	
	C	C'	C	C'
Benzol	0·164	0·185	0·208	0·234
Thiophen	0·164	0·158	0·206	0·205
Toluol	0·155	0·177	0·199	0·227
Cumol	0·168	0·195	—	—
Cymol	0·162	0·186	0·211	0·248
Äther	0·224	0·294	0·277[3])	0·358
Chloroform	0·137	0·097	0·172	0·124
CCl_4	0·124	0·083	0·156	0·106
Äthylenchlorid	0·308	0·270	0·367	0·327
Acetylentetrachlorid	—	—	0·188	0·128
Dichloräthylen	0·143	0·120	0·190	0·161

2.

Wie Gleichung (2) nur in grossen Verdünnungen, kann offenbar Gleichung (4) nur bei grossen Entfernungen l zutreffen. Es darf aber angenommen werden, dass auch bei kleineren l eine Funktion

$$P = f(l) \tag{7}$$

vorhanden ist, die sowohl für punktförmige wie für flächenförmige Kraftquellen gilt. Geht man von l zu Volumkonzentrationen über, so folgt aus dieser Annahme, dass der Quellungsdruck auch bei höheren

[1]) Das braucht nicht immer der Fall zu sein: Ist doch z. B. die Oberfläche der Kohle, die verschiedenen zu adsorbierenden Stoffen zugänglich ist, verschieden.
[2]) Nach POSNJAK, Kollch. Beih. 3, 432ff. 1912. [3]) Im Original wohl ein Rechenfehler.

Konzentrationen C von C in gleicher Weise abhängen muss wie der osmotische Druck von $\sqrt[3]{C}$. Hier können allerdings weder der osmotische noch der Quellungsdruck unmittelbar gemessen werden, wohl aber aus der Gleichung

$$P = \frac{RT}{MV'} \ln \frac{p_0}{p} \quad (8)$$

ermittelt; hier ist M das Molekulargewicht des Lösungs- (Quellungs-) mittels, p_0 der Sättigungsdruck des Lösungsmittels, p die Dampfspannung über der Lösung bzw. über dem „Adsorbat", V' die Volum-

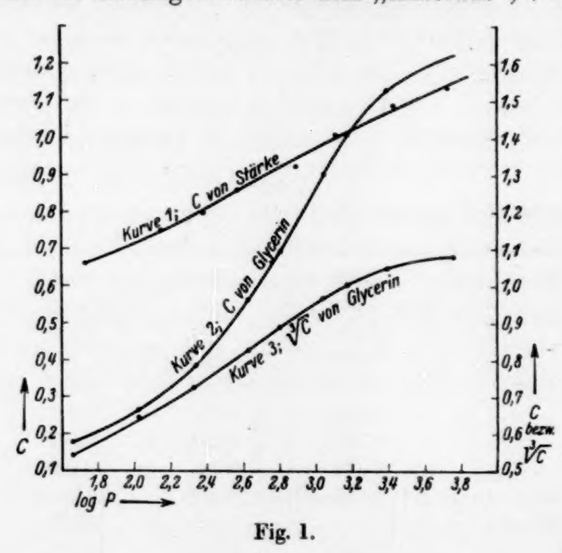


Fig. 1.

abnahme des Systems, wenn man ihm bei gleichbleibender Konzentration 1 g Lösungsmittel entzieht[1]).

Nun sind sowohl die Funktionen $P_0 = f(\sqrt[3]{C})$ wie die Funktionen $P_q = f(C)$ bei höheren C je nach dem Stoff verschieden. Um ihre Unabhängigkeit von der Verteilung der Kraftquellen — ob flächen- oder punktförmig — nachzuweisen, sollte man den osmotischen und den Quellungsdruck an ein und demselben System bestimmen. Das ist anscheinend noch nicht getan, ist auch wohl nicht leicht zu tun[2]).

[1]) Katz (Kollch. Beih. **9**, 106. 1917; Ergebn. d. exakt. Naturw. **3**, 385. 1924) setzt bei der Ausrechnung der Gleichung (8) V' gleich dem spezifischen Volumen des freien Lösungsmittels, vernachlässigt also die beim Quellen auftretende Verkleinerung des Gesamtvolumens. Der dadurch bewirkte Fehler erreicht manchmal 30% des P-Wertes und darüber. [2]) Vgl. aber P. Stamberger, J. chem. Soc. London **1929**, S. 2318.

Ich suchte deshalb aus den Versuchsdaten von KATZ[1]) zwei Systeme heraus: Glycerin—Wasser als eine echte Lösung, „künstliche Stärkekörner"—Wasser als ein quellendes Gel, die immerhin eine chemische Ähnlichkeit aufweisen und deswegen eine Ähnlichkeit der f-Funktionen erwarten lassen. In Fig. 1 wird auf der Abszisse $\log P$ aufgetragen [P nach (8) in Atm. berechnet]; die Ordinaten der Kurve 1 (Skala rechts) bedeuten die Volumkonzentrationen C von Stärke im quellenden Gel, die der Kurve 2 (Skala links) die Volumkonzentrationen des Glycerins, die Ordinaten der Kurve 3 sind $\sqrt[3]{C}$ von Glycerin (Skala rechts). Wie ersichtlich, laufen die Kurven 1 und 3 tatsächlich fast parallel zueinander, während Kurve 2 eine ganz abweichende Gestalt hat.

3.

Gleichung (8) ermöglicht es, den Druck P an Systemen festzustellen, die weder osmotischen noch Quellungsdruck ausüben. Zu diesen gehört vor allem Adsorptionskohle, das klassische Beispiel einer zweidimensionalen Kraftquelle. An Kohle wurde von POLANYI[2]) zwar nicht das P, aber die verwandte Funktion $A = RT \ln \frac{p_0}{p}$ für einige Dämpfe ermittelt. Es ist freilich zweifelhaft, ob zwischen A und l überhaupt ein Zusammenhang besteht. POLANYI ist neuerdings der Meinung, dass die sich aus dem Versuch ergebende Abnahme von A mit steigender adsorbierter Menge nicht durch die wachsende Entfernung zwischen der Kohle und der freien Oberfläche der adsorbierten Phase bedingt wird. Die Oberfläche der Kohle ist nämlich nicht einheitlich. Bei der Adsorption werden zuerst die Bezirke besetzt, die das Adsorptiv am stärksten binden, seine Dampfspannung am stärksten herabsetzen und folglich den grössten A-Wert ergeben; bei weiterer Adsorption werden die Bezirke von immer kleineren A-Werten belegt. Wie das experimentell gefundene A mit steigender adsorbierter Menge abnimmt, hänge also im wesentlichen von der Topographie des Kohlepräparats ab, habe keine allgemeine Bedeutung.

---

[1]) KATZ, Kollch. Beih. **9**, 60, 74. 1917. Die Dampfdrucke der Glycerin-Wassergemische sind aber nicht KATZ, sondern C. DRUCKER und E. MOLES (Z. physikal. Ch. **75**, 416. 1911) entnommen. Zur Bestimmung des V' von Glycerin diente die Interpolationsformel von KATZ (loc. cit., S. 128). Bei der Errechnung der Volumkonzentration der Stärke — von KATZ ist nur die Gewichtskonzentration angegeben — wurde die Dichte der wasserfreien Stärke gleich 1·60 gesetzt (vgl. M. SAMEC, Kolloidchemie der Stärke, Leipzig-Dresden 1927, S. 97). [2]) Siehe namentlich F. GOLDMANN und M. POLANYI (Z. physikal. Ch. **132**, 321. 1928).

Bei grossen adsorbierten Mengen tritt andererseits nach ZSIGMONDY die Kapillarkondensation ein: der gegenüber p_0 kleinere Dampfdruck p der adsorbierten Phase rühre davon her, dass diese die Kapillaren der Kohle füllt und deshalb konkave Menisken bildet. Wie sich p und A mit der adsorbierten Menge ändern, hänge von der Gestalt der Kapillaren ab, also wiederum vom individuellen Bau des Präparats. Demnach sollten die Überlegungen der beiden ersten Abschnitte auf Kohle keine Anwendung finden.

Auf eindimensionale Kraftquellen angewandt, ergibt Gleichung (4) die Proportionalität des osmotischen oder Quellungsdruckes mit dem Quadrat der Volumkonzentration. Leider sind derartige Gemenge — der „gelöste" Stoff muss hier in Fäden vorliegen, deren Länge nicht nur gegen ihre Dicke, sondern auch gegen den Abstand vom Nachbarfaden sehr gross ist — noch nicht erforscht.

Gleichung (4) umfasst sowohl den osmotischen wie den Quellungsdruck, ist also allgemeiner als die VAN 'T HOFFsche Gleichung (2). Diesem Vorzug steht der Nachteil gegenüber, dass die Gleichheit des osmotischen mit dem Gasdruck nunmehr als eine fast nur zufällige erscheint. Diesen Mangel teilt die hier entworfene Theorie mit der kürzlich veröffentlichten Quellungstheorie von HULSHOF[1]).

4. Zusammenfassung.

Die Anziehung des Lösungsmittels durch ein gelöstes Molekül — deren Mass der osmotische Druck P ist — nimmt mit steigender Entfernung vom Molekül ab. Bezeichnet man den Abstand zwischen dem Molekül und dem Ort der schwächsten Anziehung (bei weiterer Entfernung vom Molekül wird die Anziehung durch ein anderes Molekül vorherrschend) durch l, so folgt aus dem Gesetz des osmotischen Druckes idealer Lösungen: $P = \frac{3kT}{8l^3}$. Bei der Quellung ist l offenbar die Dicke der adsorbierten Schicht. Diese Grösse in die Gleichung für P eingeführt, ergibt Regeln, die mit den empirischen für den Quellungsdruck geltenden Regeln übereinstimmen. Auch bei nicht-idealen Lösungen bzw. konzentrierten Gelen hängen der osmotische und der Quellungsdruck in gleicher Weise von l ab.

[1]) HULSHOF, Pr. Acad. Amsterdam **33**, 165. 1930.

Berlin W. 10, Hofmann-Haus.

Die Viscosität der Mischungen von Äthylacetat mit Piperidin.

Von

N. A. Puschin und T. Pinter.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 11. 9. 30.)

Es wurden das spez. Gewicht und die Viscosität des binären Systems Äthylacetat—Piperidin untersucht und Schlüsse über den chemischen Charakter der Mischungen gezogen.

Die methodische Seite der Viscositätsbestimmung der Mischungen von Äthylacetat mit Piperidin blieb dieselbe, wie sie bereits in der vorigen Arbeit derselben Autoren beschrieben wurde[1]). Die Resultate der Bestimmungen der Viscosität sind in dieser Arbeit in absoluten Einheiten ausgedrückt und nach der Formel $0\cdot008019 \frac{d \cdot z}{z_0}$ berechnet, wo d das spez. Gewicht der zu untersuchenden Flüssigkeit bei 30° gegen Wasser bei 30° darstellt, z die Zeit des Ausfliessens der Flüssigkeit, z_0 die des Wassers im Viscosimeter bei derselben Temperatur und 0·008019 die innere Reibung des Wassers bei 30°, in absoluten Massen ausgedrückt.

Die Werte des spez. Gewichts der untersuchten Mischungen, welche in den Tabellen angegeben sind, beziehen sich auf Wasser bei 4° und sind aus d durch Multiplizieren mit 0·9957 (spez. Gewicht des Wassers bei 30°) erhalten. Für das spez. Gewicht von Äthylacetat bei 20° ist in I. C. T.[2]) die Zahl $d_{20/4} = 0\cdot899$ angegeben. Unser Präparat, durch mehrfache Destillation gereinigt, ergab bei 30° folgende Werte[3]):

$$\left.\begin{array}{l} d_{30/4} = 0\cdot89205 \\ \;\;,, \;\;\;= 0\cdot89206 \\ \;\;,, \;\;\;= 0\cdot89206 \end{array}\right\} \text{ durchschnittlich } 0\cdot89206.$$

Für Piperidin finden wir in I. C. T. die Zahl $d_{20/4} = 0\cdot860$, unsere Bestimmungen bei 30° ergaben $d_{30/4} = 0\cdot8534$.

Die innere Reibung des Äthylacetats wurde mehrmals untersucht. Für 25° finden wir bei DUNSTAN[4]) $\eta_{25} = 0\cdot004193$, bei DUNSTAN,

---

[1]) N. PUSCHIN und T. PINTER, Z. physikal. Ch. **142**, 211. 1929. [2]) International Critical Tables, I, 1926. [3]) Bestimmt gemeinsam mit M. SMILJANIĆ. [4]) DUNSTAN, Z. physikal. Ch. **49**, 591. 1904.

THOLE und BENSON[1]) $\eta_{25} = 0{\cdot}00418$, bei KENDALL und WRIGHT[2]) $\eta_{25} = 0{\cdot}004239$. Unsere Bestimmungen[3]) bei 30° ergaben für die Viscosität von Äthylacetat $\eta_{30} = 0{\cdot}004213$. Die Viscosität des Piperidins ist bei THOLE[4]) bei 20° $\eta_{25} = 0{\cdot}0137$. Bei 30° ergaben unsere Bestimmungen $\eta_{30} = 0{\cdot}0121$, eine Zahl, welche dem Resultate von THOLE nahe kommt, wenn man den Temperaturunterschied in Betracht zieht. Die Untersuchungsresultate sind in der folgenden Tabelle angeführt und graphisch in der Fig. 1 dargestellt.

Äthylacetat—Piperidin.

Molprozent Piperidin	$d_{30/4}$	$\eta_{30} \cdot 10^5$	Molprozent Piperidin	$d_{30/4}$	$\eta_{30} \cdot 10^5$
0	0·89206	421·3	60	0·8646	710
10	0·8860	450	70	0·8611	795
20	0·8812	490	80	0·8580	895
30	0·8768	530	90	0·8552	1040
40	0·8724	565	100	0·8534	1210
50	0·8680	625			

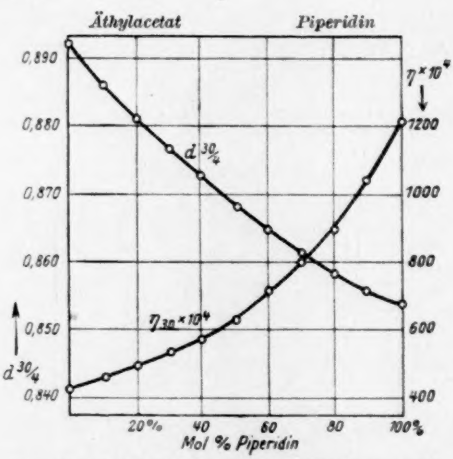


Fig. 1. Spezifisches Gewicht und Viscosität der Mischungen von Äthylacetat mit Piperidin.

Wie bekannt, gestattet die Viscositätsbestimmung auf den Assoziationsgrad der Substanz zu schliessen. Wie KAUFMANN[5])

[1]) DUNSTAN, THOLE, BENSON, Trans. Chem. Soc. **105**, 782. 1914. [2]) KENDALL und WRIGHT, J. Am. chem. Soc. **42**, 1776. 1920. [3]) Bestimmt gemeinsam mit M. SMILJANIĆ. [4]) THOLE, J. chem. Soc. London **105**, 2004. 1914. [5]) KAUFMANN, Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution. 1920, 205ff.

zeigte, übertrifft die GARTENMEISTERsche Konstante $\frac{\eta}{M^2}$ (η = die innere Reibung, M = das Molekulargewicht der Flüssigkeit) bei gar nicht oder schwach assoziierten Substanzen nicht den Wert $10 \cdot 10^{-7}$, bei Substanzen mit stark ausgeprägter Assoziation, wie Säuren, Alkohole, Phenole, ist der Wert gewöhnlich grösser als $30 \cdot 10^{-7}$, wenn zur Berechnung der Konstante die innere Reibung der Substanz bei 25° genommen wurde.

In der unteren Tabelle sind die entsprechenden Konstanten für Äthylacetat und Piperidin angeführt.

	M	$\eta_{25} \cdot 10^5$	$\frac{\eta_{25}}{M^2} \cdot 10^7$
Äthylacetat	88·0	419	5·4
Piperidin	85·1	1370	18·9

Für Äthylacetat beträgt die Konstante $\frac{\eta_{25}}{M^2} = 5{\cdot}4$, für Piperidin 18·9. Daraus kann man schliessen, dass Äthylacetat, wenn überhaupt, so doch nur schwach assoziiert ist, während Piperidin zweifellos assoziiert ist, wenn auch nur in geringerem Masse als Substanzen, welche in ihrer Zusammensetzung eine Hydroxylgruppe enthalten.

Wenn man die chemische Natur von Piperidin und Äthylacetat in Betracht zieht, so lässt sich a priori schwer die Bildung neuer Komplexe aus diesen Substanzen in ihren flüssigen Mischungen voraussetzen. Und tatsächlich zeigt die Viscositätskurve eine geringe Konvexität gegen die Konzentrationsachse, was allgemeiner Ansicht nach eher für die Dissoziation der Komponenten spricht. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich die in Äthylacetat gelösten assoziierten Moleküle des Piperidins teilweise in einfachere Komplexe zersetzen.

In Übereinstimmung mit diesem Schlusse befindet sich die Kurvenform des spez. Gewichts der Mischung von Äthylacetat mit Piperidin, welche sich gegen die Konzentrationsachse etwas konvex zeigte, was auf eine Dehnung hinweist, welche das Mischen der beiden Substanzen begleitet.

Zusammenfassung.

Durch die Untersuchung des spez. Gewichts und der Viscosität des binären Systems Äthylacetat—Piperidin wurde gezeigt, dass bei der Mischung beider Substanzen in allen Proportionen eine geringe Volumvergrösserung stattfindet und dass dabei sehr wahrscheinlich eine Dissoziation der Piperidinmolekel eintritt.

Bücherschau.

Handbuch der Experimentalphysik, herausgegeben von W. Wien und F. Harms unter Mitwirkung von H. Lenz. Band 24: Allgemeine Physik der Röntgenstrahlen von Fritz Kirchner. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1930. Preis RM. 55.—.

Der Band umfasst die gesamte Physik der Röntgenstrahlen, mit Ausnahme der Interferenzerscheinungen an Kristallen, welche ein anderer Band des Handbuchs behandelt. Hier werden sie ganz kurz zum Schluss erwähnt. Auf eine historische Übersicht folgen drei Hauptteile: Erzeugung der Strahlen, Elektronenemission durch sie und Streustrahlung.

Der Inhalt des ersten Teils ist vorwiegend empirisch-technisch. Die wesentlichen Röhrentypen und Hochspannungsquellen nebst ihren Schaltungsarten, ihrer Leistungsfähigkeit und ihren Betriebsbedingungen werden durchgesprochen. Die Methoden des Strahlungsschutzes werden erwähnt. Daneben aber finden sich auch hier schon Dinge von überwiegend wissenschaftlichem Interesse, so der kurze Paragraph über die Erzeugung von Röntgenstrahlen durch Alphastrahlen, sowie das ausführliche Kapitel über die Intensität von Brems- und Linienspektrum in der von einer Röhre ausgehenden Strahlung, die Richtungsverteilung und Polarisation der Bremsstrahlung. Auch die Theorie der Bremsstrahlung hat hier ihre Stelle gefunden.

Der zweite Teil enthält alle Wirkungen der Röntgenstrahlen auf die Materie. Er unterscheidet die primären Wirkungen, welche stets in der Emission eines Elektrons bestehen, von den sekundären, die nur Wirkungen ebensolcher Elektronen darstellen. Die Elektronenemission aber ist stets entweder lichtelektrischer oder Compton-Effekt. Der Unterschied liegt darin, dass bei letzterem neben dem Elektron eine gestreute Röntgenstrahlung mit vergrösserter Wellenlänge auftritt. Diesen beiden Erscheinungen, für welche Einsteins Beziehung den beherrschenden theoretischen Gesichtspunkt abgibt, sind die beiden ersten Kapitel dieses Teils gewidmet. Dann folgt eins über die charakteristische Röntgen- und Elektronenstrahlung. Unter der letzteren versteht der Verfasser den Auger-Effekt, bei dem ja die Elektronengeschwindigkeiten lediglich vom emittierenden Atom abhängen, wie bei der charakteristischen Röntgenstrahlung die Frequenzen. Die Analogie zwischen beiden führt der Verfasser in sehr interessanter Weise durch. Dieser Teil schliesst mit einem Kapitel über die sekundären Wirkungen der von Röntgenstrahlen befreiten Elektronen, als da sind Ionisation, photographische Wirkung, Fluorescenz und Phosphorescenz, das Einsetzen von Gasentladungen (dabei findet auch der Geigersche Spitzenzähler seine Stelle), Leitfähigkeitsänderungen, Verfärbung und biologische Wirkungen.

Im dritten Teil (Streustrahlung) behandelt ein Kapitel die Wellenlängenbestimmungen an gestreuter Strahlung. Der Compton-Effekt, der im zweiten Teil nur insofern berücksichtigt ist, als er sich um das frei gemachte Elektron handelt, wird hier in Hinsicht auf die Wellenlängenänderung ausführlich besprochen. Ein weiteres Kapitel ist der Intensität der Streustrahlung, ihrer Richtungsverteilung und der Polarisationsfragen gewidmet. Den Schluss bildet die Beugung an Spalten

und künstlichen Gittern, sowie der schon erwähnte kurze Anhang über die Interferenzen an Kristallen.

Der Leser wird wohl schon hieran die wohldurchdachte, klare Anordnung des Stoffes erkennen. Durch sie erreicht der Verfasser in anerkennenswertem Masse jene Übersichtlichkeit, welche neben der Vollständigkeit den Zweck eines Handbuchs bildet. Auch im einzelnen ist die Darstellung von erfreulicher Klarheit und Lesbarkeit. Kleine Versehen, wie etwa die nicht ganz verständliche Erläuterung der Formel für die Geschwindigkeit eines AUGER-Elektrons (S. 327) können an diesem Urteil nichts ändern. Der Band stellt einen sehr wertvollen Zuwachs des Handbuchs dar. *v. Laue.*

Von den Kohlen und Mineralölen. Ein Jahrbuch für Chemie und Technik der Brennstoffe und Mineralöle, herausgegeben von der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie des Vereins Deutscher Chemiker, zweiter Band. Verlag Chemie, Berlin 1929.

Der zweite Band dieser Veröffentlichung enthält die Vorträge, die gelegentlich der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Breslau vom 24. Mai 1929 gehalten wurden. In erster Linie sind die Vorträge wegen des Problems der Gasverwertung, und zwar sowohl der Destillationsgase wie auch der natürlichen Erdgase von ganz besonderem Interesse, weil dies für die Erdölindustrie Lebensfrage geworden ist. Ebenso sind die vorgetragenen Arbeiten über die Heizwertbestimmung, Reinigung der Gase und Abwässer und die Frage der Gasfernversorgung bedeutungsvoll. Über die Wirkung von Antiklopfmitteln und die Gewinnung von Kohlenwasserstoff aus Erdöldestillaten, handeln weitere Vorträge. Die Entwicklung und der Stand der Schwelindustrie in Deutschland ist im letzten Vortrage behandelt. *v. Deines.*

Die Kolloide in Biologie und Medizin, von Professor Dr. H. BECHHOLD. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1929.

Dass dieses Buch von BECHHOLD in fünfter völlig umgearbeiteter Auflage erscheint, mag ein Zeichen dafür sein, welcher Beliebtheit es sich erfreut, und wie wesentlich und nötig das Buch, das seinen Charakter als „Überblick über das Gebiet und den Stand der Kolloidforschung“ auch in der Neuauflage behalten hat, für jeden, der sich mit den kolloiden Zuständen der Materie befassen muss, geworden ist. Den Physikochemiker interessieren besonders die Eigenschaften der Kolloide und die Methoden der Kolloidforschung. Die Kapitel, die diese Materie behandeln, geben eine ausgezeichnete Übersicht über die heutigen Ansichten über den augenblicklichen Stand der Forschung. Zu begrüssen wäre es, wenn der Inhalt nach der röntgenographischen Seite (die Untersuchungen des Kautschuks, der Stärke, Cellulose, Seide und Gelatine) hin erweitert würde. Den Biokolloiden — Kohlehydraten, Fetten, Proteien — ist, soweit ihre Kolloidnatur interessiert, ein anderer Teil des Buches gewidmet.

Der Organismus, als kolloides System betrachtet, nimmt naturgemäss mit allen Überlegungen über das Wachstum, den Stoffwechsel, die übrigen organischen Veränderungen und Lebensfunktionen das Hauptinteresse ein. In diesem Teil sind ganz besonders neueste Arbeiten und Versuche berücksichtigt. Kapitel über die

äussere Beeinflussung des Organismus durch Heilmittel und therapeutische Massnahmen mit einem Anhang über die mikroskopische Technik beschliessen das hochinteressante und fesselnd geschriebene Buch. *v. Deines.*

Physikalische Probleme im Aufbereitungswesen des Bergbaues, von S. Valentiner. Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig 1929.

In der Sammlung Vieweg lässt S. Valentiner diesen Band erscheinen, dessen Inhalt und Problemstellung eine Reihe bergbaulicher Aufbereitungsverfahren behandelt. Bei der Aufbereitung von Erz mit Wasser, die durch Jahrhunderte hindurch empirisch auf eine Art Stufe der Vollendung gebracht ist, werden die energiewirtschaftlichen Probleme gestreift, die Anwendung der Gesetze der Mechanik bei den Sink- und Steiggeschwindigkeiten der aufzubereitenden Körner in Abhängigkeit von ihrer Grösse gezeigt und die Erkenntnisse der modernen Strömungstheorien durchgesprochen und damit eine Reihe von Vorgängen verständlich gemacht. Am anziehendsten ist das Verfahren der Schwimmaufbereitung (Flotation) behandelt, wo die Adsorptionsvorgänge mit ihren Nebenwirkungen von Ölen an Erzen und andere Fragen längst noch nicht geklärt sind. Der magnetischen und elektrostatischen Aufbereitung bzw. der Entstaubung, wie der röntgenographischen Materialprüfung, sind weitere Abschnitte gewidmet. *v. Deines.*

Tin, its Mining, Production, Technology and Applications, by C. L. Mantell, Book Dep. The Chemical Catalog Comp. New York 1929.

In der Monographienreihe der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft ist der Band Zinn erschienen. Der Autor gibt über das Gebiet des Zinns eine zusammenfassende Übersicht, in der kurz die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Metalls, insbesondere aber Technologie und Wirtschaftslehre des Zinns behandelt werden. In dieser übersichtsartig gehaltenen Monographie sind die sonst nur verstreut zu findenden Einzelheiten über das Zinn unter Ergänzung durch Literaturangaben vereinigt. Neben der Geologie, der ausführlichen Beschreibung der gesamten Aufbereitungsprozesse, der Verwendungsgebiete, der Methoden der Untersuchung und Wiedergewinnung ist das Kapitel „Legierungen" von besonderem Interesse, weil eine grosse Anzahl Diagramme binärer Zinnlegierungen und eine sehr ausführliche Liste der Zinn enthaltenden Legierungen mit ihren Handelsnamen darin enthalten ist. Eine Übersicht über die Verbindungen des Zinns, ein Kapitel über die Korrosion und Angaben über analytische Methoden zur Zinnbestimmung vervollständigen das interessante Buch. *v. Deines.*

Kurzes chemisches Praktikum für Mediziner und Landwirte, von Fritz Arndt. 10. bis 13. Auflage. Walter de Gruyter, Berlin und Leipzig 1929.

In der neuen Auflage des Arndtschen Praktikums sind die Abschnitte über die Ionenlehre, die Chemie der Kohlehydrate umgearbeitet und ein Kapitel über Aminosäuren hinzugefügt, so dass das Buch zur ersten Einführung der Mediziner und Landwirte in die analytische Chemie weiterhin seinen Zweck erfüllen wird.

v. Deines.

Periodisches System, Geschichte und Theorie, von E. Rabinowitsch und E. Thilo. Ferdinand Enke, Stuttgart. Preis geh. M. 27.—, geb. M. 29.—.

Der Inhalt des Buches gliedert sich in fünf Abschnitte. Der I. Teil bringt auf etwa 50 Seiten die Geschichte des natürlichen Systems der Elemente bis zur Aufstellung des periodischen Systems. Es findet sich hier in lebendiger Schilderung Bekanntes und Unbekannteres zur Geschichte der chemischen Elemente von der indischen Philosophie bis zur Aufstellung des periodischen Systems, das natürlich in allen seinen Formen gegeben wird.

Der II. Teil handelt etwa auf demselben Raume von den Bestandteilen der Atome; die Kapitelüberschriften lauten: Die Elementarladung, Das Elektron, Das Proton, Ordnungszahl und Kernladungszahl. Hier werden in leicht fasslicher Form die physikalischen Beobachtungen und Messungsergebnisse zusammengestellt und diskutiert, die zum modernen Atommodell und zu unserer heutigen Definition des Elementbegriffs geführt haben. Die wiedergegebene Astonsche Kurve für den Massendefekt scheint heute schon überholt; besonders schön ist dagegen die Moseley-Aufnahme des Elementegebiets, in dem durch die Auffindung des Rheniums eine Lücke geschlossen ist.

Teil III und IV bilden den ausserordentlich gut gelungenen Kern der Monographie. Auf dem Umweg über die Systematik der Atomspektren gelangen wir hier zu einer Deutung der Periodizität der Atomeigenschaften und somit zu einer Erklärung des periodischen Systems. Im III. Teil findet sich auf etwa 100 Seiten das, was man zum Aufbau des periodischen Systems über das Atommodell wissen muss; Kapitelüberschriften: Spektrale Grundlagen des Atommodells, Das Bohrsche Wasserstoffatommodell, Die Erweiterung des Bohrschen Atommodells auf Atome mit mehreren Elektronen, Das Schalenmodell und die Röntgenspektren, Empirische Ordnung der Terme, Auswahlregel, Formales Modell eines Atoms mit einem Valenzelektron, Der Elektronendrall, Formales Modell eines Atoms mit mehreren Valenzelektronen, Das Eindeutigkeitsprinzip (Paulische Regel), Das wellenmechanische Atommodell. Die Anwendung des hier Gelernten bringt auf 140 Seiten der IV. Teil über den Aufbau des periodischen Systems; seine Anordnung ist durch die Gruppen des periodischen Systems gegeben. An Hand der notwendigen, sehr gut veranschaulichten Formalismen lernt der Leser hier mit Hilfe des Paulischen Verbots für eine gegebene Elektronenanordnung um einen Kern selbst die möglichen resultierenden Terme anzugeben. Zur Einführung des Chemikers und besonders des Physikochemikers in die Ausdruckswelt und das gute Verständnis der Atomspektren kennt Referent keine geeignetere Darstellung. Zwei kleine Schönheitsfehler: Was auf S. 117ff. über Quantelung und auf S. 188ff. über die Schrödingersche Wellengleichung gesagt ist, ist in dieser Kürze nicht zu verstehen und scheint im übrigen Zusammenhang auch durchaus entbehrlich.

Schliesslich wird in einem V. Teil von wiederum 40 Seiten die hieraus hervorgehende Deutung der Periodizität der chemischen Eigenschaften am Beispiel der Valenz eingehend diskutiert; die Unterteilung lautet naturgemäss Ionenverbindungen und Atomverbindungen. Dem Abschnitt über die Stabilität der Ionenverbindungen wird der Born-Habersche Kreisprozess zugrunde gelegt; er ist vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift veröffentlicht worden, da er zum Teil neue Ergebnisse bringt. In diesem V. Teil wird besonders deutlich, wie wir durch die physi-

kalische Deutung der chemischen Eigenschaften heute imstande sind, nicht nur die früher gefundenen Regeln, sondern auch die damals so widerspenstig erscheinenden Ausnahmen, Grenz- und Übergangsfälle sinngemäss zu deuten, oder wenigstens die Richtung anzugeben, aus der wir in absehbarer Zeit die Deutung erwarten. Auf die Darstellung anderer Elementeigenschaften in ihrer Beziehung zum periodischen System wurde aus Raumgründen und auch zugunsten des logischen Aufbaues verzichtet. Das zum Problem der Periodizität zusammengetragene Material kann der Leser an vielen Stellen finden, es sei nur an den kürzlich von v. ANTROPOFF herausgegebenen Atlas erinnert.

Das mit grossem physikalischen Verständnis geschriebene Buch muss als ausserordentlich gut lesbar bezeichnet werden, so dass es an seiner Hand für den Chemiker durchaus möglich ist, die für das Verständnis des periodischen Systems notwendigen und nicht auf der Hand liegenden physikalischen Gedankengänge wirklich und ohne zu grosse Selbstverleugnung zu verstehen. Referent möchte es sogar dem jungen Physikstudenten zur Einführung in die Wirrnis der Atomspektren als zuverlässigen Führer angelegentlich empfehlen. Die Ausstattung des Buches ist in jeder Beziehung gut; nur scheinen die Verfasser besonderes Unglück mit dem Druckfehlerteufel zu haben: die leider zahlreichen Druckfehler wirken zum Teil sehr sinnstörend.

Alles in allem: ein sehr erfreulicher Zuwachs der physikalisch-chemischen Literatur, dessen Lektüre sich niemand entgehen lassen sollte. *v. Simson.*

Jahrbuch der organischen Chemie, von Prof. Dr. J. SCHMIDT. XIII. Jahrgang. Die Forschungsergebnisse und Fortschritte im Jahre 1926. XVIII + 256 Seiten. Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1929.

Dass das bewährte Jahrbuch der organischen Chemie von jetzt an wieder regelmässig erscheinen soll, wird man überall mit Beifall begrüssen. Erfreulich ist es, dass der Umfang des Buches verhältnismässig gering, und dass der Inhalt fast ausschliesslich auf rein chemische Ergebnisse beschränkt geblieben ist. Im analytischen Teil sind die Halbmikro-Schnellmethoden von E. BERL und H. BURKHARDT kurz besprochen, ebenso eine Arsenmethode von TER MEULEN und HESLINGA. Dass Verfasser, ohne auf die eigentliche Mikroanalyse näher einzugehen, sich mit wenigen Hinweisen begnügt, erscheint gerechtfertigt. Der Hauptanteil, 200 Seiten, ist der systematischen organischen Forschung, insbesondere der Synthese und der Konstitutionsaufklärung gewidmet, dann folgt ein Abschnitt Pflanzenalkaloide (17 Seiten) und je ein kurzes Kapitel Azine, Eiweissstoffe und Enzyme.

Es liegt in der Natur der Sache, dass die theoretischen Arbeiten der Berichtsperiode, z. B. bei den Cellulosefragen, wo sich seitdem manches geändert hat, nur im Auszug mitgeteilt werden. Sehr interessant ist der Querschnitt durch die Zuckerchemie des Jahres 1926. Von den folgenden Bänden sind auf anderen wichtigen Gebieten ähnliche Zusammenfassungen zu erwarten, deren Wert mit der kürzeren Spanne zwischen dem Erscheinungstermin der Originalarbeiten und des Referats natürlich steigt. Für ein Jahrbuch wie das vorliegende besteht jedenfalls auch neben den fast schon einen ähnlichen Charakter tragenden Zentralblattregistern ein Bedürfnis. *C. Weygand.*

Eingegangene Bücher.

ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. I, Chemische Methoden, Teil 2, 2. Hälfte, Heft 6, Lieferung 336. F. BACHÉR, Die Verseifung. (Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1930.) Brosch. M. 16.—.

Abstracts of Scientific and Technical Publications from the Massachusetts Institute of Technology. July 1, 1929 — December 31, 1929, Number 5. January 1, 1930—June 30, 1930. Number 6. (The Technology Press, Cambridge, Mass.)

BOEHRINGER, CH., Ein Menschenalter kolonialer Erfahrungen auf der Insel Ceylon. (Walther Dachsel, Leipzig 1930.) Kart. M. 3.60.

BRAGG, W. L., The Structure of Silicates. Mit 24 Figuren. (69 Seiten.) (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1930.)

Bureau of Standards Journal of Research. Vol. 5. July 1930. No. 1. (Government Printing Office, Washington 1930.)

DIRAC, P. A. M., Die Prinzipien der Quantenmechanik. Ins Deutsche übertragen von W. BLOCH. (S. Hirzel, Leipzig.) Brosch. M. 18.—, geb. M. 20.—.

GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. System-Nummer 26: Beryllium. M. 30.—, bei Subskription auf das ganze Werk M. 23.50. System-Nummer 58: Kobalt. Teil B. Die Amine des Kobalts. (Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin 1930.) M. 58.—, bei Subskription auf das ganze Werk M. 45.—.

GOSSELIN, A. und M. GOSSELIN, Constitution et Thermochimie des Molécules. (Les Presses Universitaires de France, Paris 1930.)

Handbuch der Mineralchemie. Herausgegeben von C. DOELTER und H. LEITMEIER. Bd. IV, 19. Bogen 31 bis 40. Vier Bände. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig.) Brosch. M. 8.—.

Interchangeable Ground Glass Joints. Commercial Standard CS 21—30. August 1930. U. S. Department of Commerce. 15 Cents. (United States Government Printing Office, Washington 1930.)

JOHNSON, B. K., Lecture Experiments in Optics. (Edward Arnold & Co., London 1930.) 8/6 d net.

LANDÉ, Vorlesungen über Wellenmechanik. Mit 15 Abbildungen im Text. (IV und 132 Seiten.) (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1930.) Kart. M. 9.50.

MEYER, K. und H. MARK, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe. Auf Grund molekular-morphologischer Betrachtungen. Mit 89 Abbildungen im Text und auf Tafeln. (VIII, 264 Seiten.) (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1930.)

OSTWALDS Klassiker der exakten Wissenschaften. Nr. 231. GOLDSTEIN, Kanalstrahlen. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1930.) Kart. M. 4.80.

Safety in mines research Board. Paper No. 61. The Support of Unterground Workings in the Coalfields of the North of England. (Majesty's Stationery Office, London.) 2 d net.

SAUERWALD, F., Physikalische Chemie der metallurgischen Reaktionen. Ein Leitfaden der theoretischen Hüttenkunde. Mit 76 Textabbildungen. (Julius Springer, Berlin 1930.) Brosch. M. 13.50, geb. M. 15.—.

SMITHELLS, C. J., Impurities in Metals. Their Influence on Structure and Properties. (Chapman & Hall's centenary Year, London 1830—1930.) 8 d net.

STADNIKOFF, G., Neuere Torfchemie. Mit einer Einführung von WO. OSTWALD. Mit 17 Abbildungen und 77 Tabellen. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1930.) Brosch. M. 12.—.

WECKE, F., Zement. Mit 55 Abbildungen. (Technische Fortschrittsberichte, Bd. 25.) (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1930.) Brosch. M. 4.80, geb. M. 6.—.

WESTPHAL, W. H., Physik. Ein Lehrbuch für Studierende. 2. Aufl. Mit 492 Abbildungen. (Julius Springer, Berlin 1930.) Geb. M. 19.80.

ZSCHACKE, F. H., Glas, seine Herstellung und Verwendung. Mit 23 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. (Technische Fortschrittsberichte, Bd. 24.) (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1930.) Brosch. M. 12.—, geb. M. 13.50.

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Abhandlung von HANS KROEPELIN

„Über die Strömung von Kolloiden, die Zähigkeitsanomalien zeigen“

Z. physikal. Ch. (A) **149**, 291 bis 330. 1930 ist folgendes zu berichtigen:

1. Auf S. 296, Anmerkung 1 ist mir ein bedauerliches Versehen unterlaufen; in der Arbeit von Herrn Prof. WO. OSTWALD (Koll. Z. **43**, 204. 1927) ist das Vorzeichen des Exponenten in der Formel für das Druckgefälle der turbulenten Strömung vollkommen richtig positiv angegeben.

2. Einige der Formeln auf S. 304 oben sind folgendermassen zu berichtigen:

$$-\tau \cdot 2 \cdot h \cdot l = \frac{dp}{dx} \cdot 2y \cdot h \cdot l$$

$$\text{ferner: } 0 = -\frac{1}{2} Y^2 \cdot \text{const} + \text{Const},$$

$$\text{Const} = \frac{1}{2} Y^2 \cdot \text{const},$$

$$v = \text{const}\,(Y^2 - y^2).$$

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.